

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Química Analítica



TESIS DOCTORAL

Estudio sobre la determinación de compuestos aromáticos policíclicos en
aire ambiente mediante cromatografía líquida de alta resolución y
caracterización anual en el área de Madrid

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Ana Isabel Barrado Olmedo

Directora

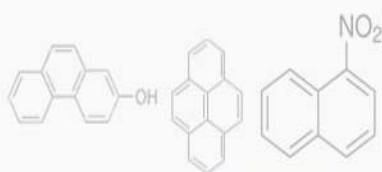
Susana García Alonso

Madrid, 2013

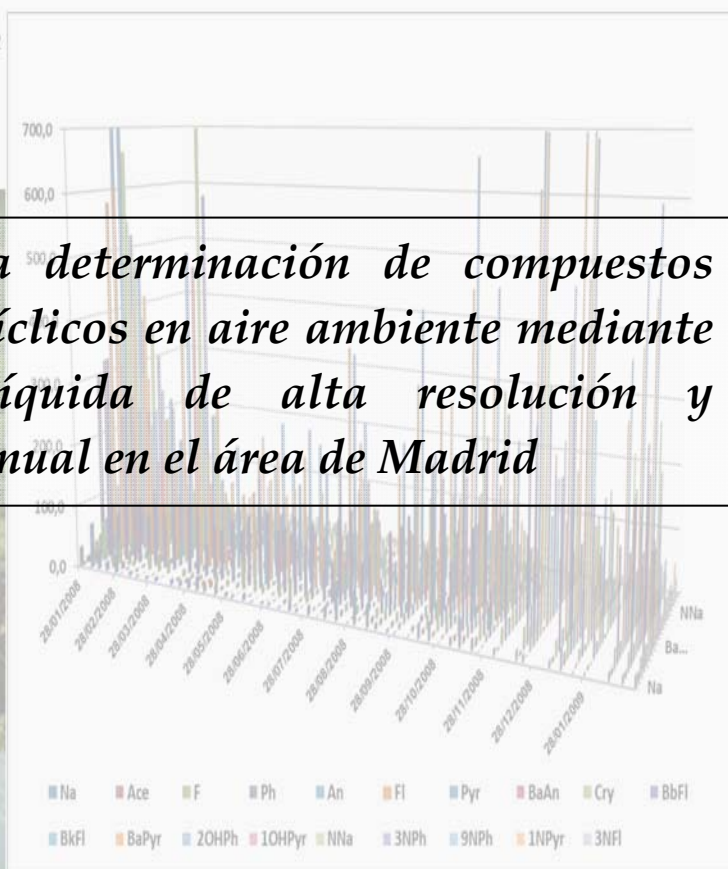


UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA

TESIS DOCTORAL



Estudio sobre la determinación de compuestos aromáticos policíclicos en aire ambiente mediante cromatografía líquida de alta resolución y caracterización anual en el área de Madrid



Memoria presentada por Ana I. Barrado Olmedo para optar al grado
de DOCTORA EN CIENCIAS QUÍMICAS.

Directora: Susana García Alonso

Madrid, 2012



Dra. Susana García Alonso, Investigadora Titular de OPI, perteneciente a la División de Química del Departamento de Tecnología, del Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT)

CERTIFICA:

Que el presente trabajo de investigación titulado

“Estudio sobre la determinación de compuestos aromáticos policíclicos en aire ambiente mediante cromatografía líquida de alta resolución y caracterización anual en el área de Madrid”

Constituye la Memoria que presenta la Lcda. Ana Isabel Barrado Olmedo para optar al grado de **Doctora en Ciencias Químicas**, y que ha sido realizado bajo mi dirección en el Laboratorio de Cromatografía de la División de Química del CIEMAT.

Madrid 15 junio 2012

Fdo: Susana García Alonso

*Algunas personas sueñan con el éxito... Mientras
otras se despiertan y trabajan duro para lograrlo.....*

A MI PADRE

AGRADECIMIENTOS

El trabajo descrito en la presente Memoria ha sido realizado en el Laboratorio de Cromatografía, perteneciente a la División de Química, Departamento de Tecnología, del Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT), por eso me gustaría agradecer a todas aquellas personas que forman parte de esta División su apoyo incondicional.

Empezando por mi tutora, la Dra. Susana García Alonso, porque hemos trabajado duro y aprendido mucho, superando juntas todos los baches para conseguir sacar adelante un trabajo del que nos podemos sentir orgullosas. A la Dra. Rosa M^a Pérez Pastor, jefa de la Unidad de Cromatografía, por estar siempre atenta y dispuesta a ayudarme. Gracias a las dos por vuestro apoyo y por la confianza depositada en mí.

A Oscar P. e Isabel O., porque sin vosotros esto hubiese sido todavía más duro, gracias por vuestra amistad y vuestros consejos. Suerte Isa que tú serás la próxima.

A Marisa, porque ella ha sido mi “mamuchi” durante estos años, hemos compartido buenos y malos momentos, pero de todos ellos, ella me ha enseñado a coger lo mejor. Gracias por tu ayuda, por tu confianza en mí y por tu amistad.

A la Dra. Marta Fernández, porque me brindó la oportunidad de trabajar en su Unidad. Muchas gracias por tu apoyo y tu confianza. Nunca olvidaré estos años trabajando contigo.

A Antoine y a Fani, por estar siempre ahí, aportándome buenos momentos, relax, risas y sobre todo confianza en mí. Estos últimos años me habéis ayudado mucho.

A Ramón, Lola, Fernando B., Mar, Miguel, Manolo, M^a Ángeles, y Almudena, porque sois fenomenales y siempre habéis estado dándome ánimos. En estos años me habéis demostrado mucho cariño, y gracias a él, estar aquí se hace más fácil.

A Amor, Rosa F., Fernando G., Isabel R. y Candelas, porque siempre me habéis tratado con mucho cariño, y me han hecho sentir como en casa.

También agradecer al resto de personas que forman parte de la División de Química su interés, apoyo y ayuda.

A Isa, Carol, Danyl, Oscarcha, Eva, Rachel y Rocío, porque sois mi familia aquí. He pasado momentos inolvidables con vosotros y os agradezco de todo corazón el apoyo y el calor que me habéis dado durante estos años. No he podido encontrar mejores amigos. Gracias.

A Abel, por su paciencia estos meses, sus consejos y su apoyo incondicional. Agradecerte de todo corazón lo bien que me has acogido.

A toda la gente del CIEMAT o de fuera, que ha pasado por mi vida y me ha dado su apoyo, cariño y ganas de acabar este trabajo: Domingo, Inma, Chemari, Beatriz, Marilo, María Heras, Ana Escudero, Paloma Y., M^a Eugenia de León, Luis Vicente Pérez, Ana Burton, Jaimito, Ricar,.....

Me gustaría también agradecer al CIEMAT la concesión de la beca predoctoral FPI, un contrato de asistencia técnica, y dos contratos de titulado superior de investigación, así como el apoyo económico prestado para la realización de este trabajo y para la asistencia a cursos, congresos y seminarios.

A mis amigas vallisoletanas, Sau, Cris y Vane, por aguantarme mientras me “precipito”. Aunque hable un lenguaje raro ellas siempre han intentado entenderme y ayudarme. Gracias por todos los buenos momentos.

A Juanca, por estar ahí siempre, por tu paciencia, tu saber estar, tus ánimos, tu apoyo, y tus esfuerzos por tratar de entenderme. Por todo eso y más, MIL GRACIAS_{TQ}.

A mi familia: A mi madre, a mi hermano y María, a mi tía y mi abuela, y a mis dos abuelos que ya nos están, porque habéis estado siempre pendientes de mí, cuidándome y dándome ánimos para seguir. GRACIAS:

Y en especial a mi padre, porque sin él no estaría aquí. Gracias por tu esfuerzo, apoyo y paciencia, sobre todo la paciencia que has tenido estos últimos meses. Eres el mejor.

OBJETIVOS

OBJETIVOS

La investigación en temas medioambientales es una de las actividades realizadas en el Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT), en particular por la División de Química Analítica. El trabajo que se presenta se incluye dentro de actividades que vienen desarrollándose en la Unidad de Cromatografía desde hace más de veinticinco años. En concreto, forma parte de la investigación, desarrollo y aplicación de métodos analíticos en la determinación de sustancias orgánicas y su aplicación al análisis de muestras medioambientales.

Por una parte, el interés del análisis de los compuestos aromáticos policíclicos queda evidenciado en la introducción de la presente memoria. Por otro lado, la cromatografía líquida con detector de fluorescencia proporciona alta sensibilidad y selectividad, siendo muy interesante por su bajo coste, simplicidad y robustez, frente a otras técnicas habitualmente utilizadas en la determinación de compuestos orgánicos. Además debe considerarse la tendencia que existe para optimizar los procedimientos analíticos empleando volúmenes de disolventes y tiempos muy reducidos, con el fin de minimizar los costes involucrados en el análisis y haciendo de ellos una interesante alternativa a los más costosos.

El principal objetivo de este trabajo ha sido, por tanto, “desarrollar, optimizar y validar la metodología analítica para la determinación de diversos compuestos aromáticos policíclicos en aire ambiente mediante cromatografía líquida con detección por fluorescencia”. Una vez alcanzado este objetivo nos propusimos “aplicar el método desarrollado a muestras obtenidas durante más de un año en una zona del área de Madrid”. Los compuestos seleccionados han incluido trece de los hidrocarburos policíclicos considerados como prioritarios por la EPA, y ciertos derivados nitrados e hidroxilados, que han sido escasamente investigados en muestras de aire mediante cromatografía líquida con detector de fluorescencia.

El trabajo se ha dividido en dos etapas, que coinciden con los objetivos generales planteados:

1. **Desarrollar, optimizar y validar la metodología analítica mediante cromatografía líquida con detección por fluorescencia.** Para ello deberán alcanzarse los siguientes objetivos específicos:

- Utilizar el sistema de muestreo más habitual, empleando filtros para la recolección de la fracción particulada y cartuchos de espuma de poliuretano para la retención de los compuestos en fase gaseosa.

- Estudiar comparativamente las principales técnicas de extracción de estos compuestos orgánicos en las muestras ambientales, como ultrasonidos, microondas y Soxhlet, con el fin de miniaturizar los volúmenes y tiempos implicados en los métodos desarrollados.

- Optimizar los métodos cromatográficos, considerando la sensibilidad y selectividad asociadas a la técnica, así como validar los mismos mediante análisis de materiales de referencia y comparación de espectros de fluorescencia.

- Estimar las principales incertidumbres asociadas a los métodos de determinación de los compuestos aromáticos policíclicos seleccionados en muestras de aire ambiente.

2. **Aplicar los métodos propuestos para la caracterización anual de los compuestos de interés en una zona considerada como semi-urbana del área de Madrid.**

Para ello se plantean como objetivos específicos

- Muestrear durante un año completo mediante la recolección de dos muestras semanales: una de ellas correspondiente al muestreo simultáneo de partículas por debajo de 10 micras y la fase gaseosa, y la otra muestra correspondiente al muestreo de partículas por debajo de 2.5 micras.

- Analizar el conjunto de muestras recogidas mediante los métodos analíticos propuestos.

- Caracterizar y comparar los intervalos de concentración de los compuestos identificados en cada tipo de muestra y estudiar las variaciones estacionales y mensuales. También se estudiará la posible influencia de otros factores meteorológicos (temperatura, presión atmosférica, humedad relativa) y físico-químico (concentraciones de otros contaminantes como óxidos de nitrógeno y azufre) relevantes.

- Aplicar las técnicas de análisis multivariante de estudio de correlaciones, análisis en factores y análisis clúster, para extraer la mayor cantidad posible de información para la interpretación y caracterización más completa y correcta de los resultados obtenidos y su relación con los parámetros meteorológicos y físico-químicos antes citados.

**CAPÍTULO 1: HIDROCARBUROS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS
Y DERIVADOS: SITUACIÓN ACTUAL.**

CAPÍTULO 1. SITUACIÓN ACTUAL

| | |
|---|-----------|
| 1. HIDROCARBUROS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (PAH's)..... | 11 |
| 1.1 DEFINICIÓN, ESTRUCTURA Y PROPIEDADES..... | 11 |
| 1.2 ORIGEN Y FUENTES | 15 |
| 1.3 DISTRIBUCIÓN Y ABUNDANCIA EN EL MEDIO AMBIENTE..... | 16 |
| 1.4 ASPECTOS TOXICOLÓGICOS..... | 22 |
| 2. HIDROCARBUROS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS NITRADOS (NPAH'S)..... | 25 |
| 2.1 DEFINICIÓN, ESTRUCTURA Y PROPIEDADES..... | 25 |
| 2.2 ORIGEN Y FUENTES | 26 |
| 2.3 DISTRIBUCIÓN EN EL MEDIO AMBIENTE | 27 |
| 2.4 ASPECTOS TOXICOLOGICOS..... | 29 |
| 3. HIDROCARBUROS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS HIDROXILADOS (OHPAH's)..... | 31 |
| 3.1 DEFINICIÓN, ESTRUCTURA Y PROPIEDADES..... | 31 |
| 3.2 ORIGEN Y FUENTES | 31 |
| 3.3 DISTRIBUCIÓN EN EL MEDIO AMBIENTE | 32 |
| 3.4 ASPECTOS TOXICOLÓGICOS..... | 34 |
| 4. TÉCNICAS Y MÉTODOS DE ANALISIS UTILIZADOS..... | 36 |
| 4.1 METODOLOGÍA ANALÍTICA PARA EL MUESTREO..... | 36 |
| 4.1.1 Muestreo en inmisiones..... | 37 |
| 4.1.2 Toma de muestras de uso generalizado..... | 38 |
| 4.2 MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE MUESTRAS SÓLIDAS | 40 |
| 4.2.1 Extracción continua en soxhlet..... | 41 |
| 4.2.2 Extracción asistida por ultrasonidos..... | 41 |
| 4.2.3 Extracción asistida por microondas..... | 42 |
| 4.3 MÉTODOS DE PURIFICACION DE EXTRACTOS | 44 |
| 4.4 MÉTODOS DE DETERMINACION | 45 |
| 4.4.1 PAH's | 45 |

| | |
|---|-----------|
| 4.4.2 NPAH's | 46 |
| 4.4.3 OHPAH's | 48 |
| 4.5 REVISIÓN DE LOS METODOS ANALITICOS EMPLEADOS PARA LA DETERMINACIÓN DE PAH's Y SUS DERIVADOS EN LA ACTUALIDAD.... | 49 |
| 5. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA DE LAS CONCENTRACIONES DE PAH's Y DERIVADOS ENCONTRADAS EN AIRE AMBIENTE EN ESPAÑA | 54 |
| 6. INTRODUCCIÓN AL ESTUDIO QUIMIOMÉTRICO PARA LA CARACTERIZACIÓN MEDIOAMBIENTAL | 57 |
| BIBLIOGRAFÍA..... | 59 |

CAPITULO 1. SITUACIÓN ACTUAL

1. HIDROCARBUROS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (PAH's)

1.1 DEFINICIÓN, ESTRUCTURA Y PROPIEDADES

Bajo la denominación de compuestos aromáticos policíclicos (PAC's) se engloba una familia de compuestos formados por la condensación de dos o más anillos aromáticos de 6 carbonos que originan diferentes estructuras químicas. Dentro de esta familia se incluyen los hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAH's), que son aquellos PAC's que solo contienen carbono e hidrógeno en su molécula (Harvey, 1997; Henner et al., 1997).

La mayoría de los PAH's están formados por anillos bencénicos fusionados, pero también existen otros que contienen anillos de cinco eslabones en su estructura, como el acenafteno y fluoranteno. Algunos contienen también grupos alquil sustituyentes u otros grupos funcionales (nitro, halo, carboxil, etc.). Dentro del grupo de los PAH's de importancia medioambiental, el naftaleno se considera el compuesto más sencillo y el coroneno, el de mayor número de anillos condensados. En la Figura 1.1 se muestran los 16 PAH's que la US-EPA incluye en su lista de contaminantes prioritarios con sus correspondientes acrónimos.

La estabilidad de los PAH's varía en función de la disposición de los anillos. En la serie de los que están enlazados linealmente, la estabilidad disminuye a medida que se incrementa el número de anillos, ya que aumenta el carácter olefínico, y disminuye por tanto el carácter aromático. Por el contrario, en la serie de los PAH's fusionados angularmente la estabilidad no disminuye al aumentar el número de anillos y no se ha demostrado que exista un límite máximo de anillos aromáticos fusionados.(Harvey, 1997; Henner et al., 1997; Liu et al., 2007; WHO, 2003)

Como característica común, presentan una baja solubilidad en agua, que disminuye conforme aumenta el número de anillos aromáticos o su peso molecular. La persistencia en el medio ambiente también aumenta con el tamaño, ya que por su carácter lipofílico se pueden acumular y concentrar en sedimentos (Haritash and Kaushik, 2009).

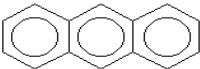
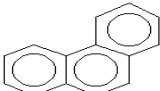
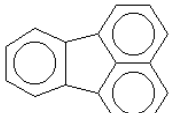
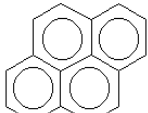
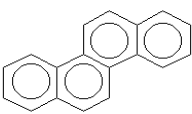

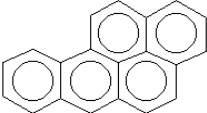
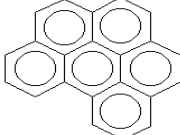
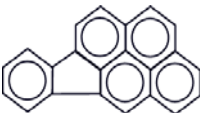
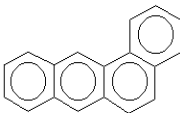
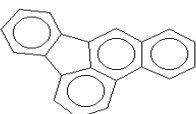
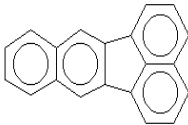
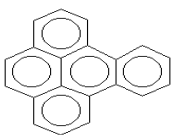

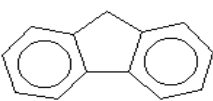
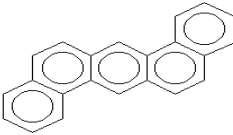
| | |
|---|---|
| <u>Antraceno (An)</u> | <u>Fenantreno (Ph)</u> |
|  |  |
| <u>Fluoranteno (Fl)</u> | <u>Pireno (Pyr)</u> |
|  |  |
| <u>Criseno (Cry)</u> | <u>Naftaleno (Na)</u> |
|  |  |
| <u>Benzo[a]pireno (B[a]Pyr)</u> | <u>Benzo[g,h,i]perileno (B[g,h,i]Pe)</u> |
|  |  |
| <u>Indeno[1,2,3-c,d]pireno (I[1,2,3-c,d]Pyr)</u> | <u>Benzo[a]antraceno (B[a]An)</u> |
|  |  |
| <u>Benzo[b]fluoranteno (B[b]Fl)</u> | <u>Benzo[k]fluoranteno (B[k]Fl)</u> |
|  |  |
| <u>Benzo[e]pireno (B[e]Pyr)</u> | <u>Acenafteno (Ace)</u> |
|  |  |
| <u>Fluoreno (F)</u> | <u>Dibenz[a,h]antraceno (dB[a,h]An)</u> |
|  |  |

Figura 1. 1. Estructura molecular de los 16 PAH's de mayor interés medioambiental.(EPA, 1984)

En la Tabla 1.1 se recogen las propiedades físico-químicas de algunos PAH's, ya que son un factor clave para entender su comportamiento medioambiental. Como puede observarse, los valores de $\log K_{ow}$ oscilan entre 3 y 7, típicos de los compuestos lipofílicos. Y como consecuencia de estos elevados coeficientes de reparto octanol-agua y baja solubilidad en agua, es de esperar que los PAH's se bioacumulen y concentren en la fase orgánica de partículas sólidas de suelos y sedimentos, convirtiéndose en contaminantes orgánicos persistentes en el medio ambiente (Connell, 2005; Harvey, 1997; Henner et al., 1997).

Los PAH's han estado presentes desde los inicios de la vida y ampliamente distribuidos en el medio ambiente, por ser compuestos producidos en emisiones naturales (Dabestani and Ivanov, 1999).

Se han identificado más de 100 PAH's diferentes en el material particulado atmosférico y en emisiones de calefacción de carbón, y hasta unos 200 en el humo del tabaco (Grimmer et al., 1985; Lao et al., 1973; Lee et al., 1976).

Tabla 1.1. Propiedades físico-químicas de algunos PAH's de interés medioambiental (WHO, 1998)

| COMPUESTO | FORMULA MOLECULAR | PM | PUNTO FUSION (°C) | PUNTO EBULLICION (°C) | S (mol.L ⁻¹) | log Kw | Pv (kPa) |
|------------------------|---------------------------------|-------|-------------------|-----------------------|--------------------------|--------|---------------------------------|
| Naftaleno | C ₁₀ H ₈ | 128.2 | 81 | 218 | 2.48 10 ⁻⁴ | 3.39 | 1.04 10 ⁻² |
| Acenaftileno | C ₁₂ H ₈ | 152.2 | 92 | 265 | 2.58 10 ⁻⁵ | 4.07 | 8.9 10 ⁻⁴ |
| Acenafteno | C ₁₂ H ₁₀ | 154.2 | 95 | 279 | 2.55 10 ⁻⁵ | 3.92 | 2.9 10 ⁻⁴ |
| Fluoreno | C ₁₃ H ₁₀ | 166.2 | 116 | 295 | 1.19 10 ⁻⁵ | 4.18 | 9.0 10 ⁻⁵ |
| Fenantreno | C ₁₄ H ₁₀ | 178.2 | 100 | 340 | 7.24 10 ⁻⁶ | 4.57 | 1.6 10 ⁻⁵ |
| Antraceno | C ₁₄ H ₁₀ | 178.2 | 216 | 342 | 4.10 10 ⁻⁷ | 4.54 | 8.0 10 ⁻⁷ |
| Fluoranteno | C ₁₆ H ₁₀ | 202.3 | 109 | 375 | 1.29 10 ⁻⁶ | 5.22 | 1.2 10 ⁻⁶ |
| Pireno | C ₁₆ H ₁₀ | 202.3 | 150 | 393 | 6.68 10 ⁻⁷ | 5.18 | 6.0 10 ⁻⁷ |
| Benzo [a] antraceno | C ₁₈ H ₁₂ | 228.3 | 161 | 400 | 6.14 10 ⁻⁶ | 5.61 | 2.8 10 ⁻⁸ |
| Criseno | C ₁₈ H ₁₂ | 228.3 | 254 | 448 | 8.76 10 ⁻⁹ | 5.91 | 8.4 10 ⁻⁸ |
| Benzo [b] fluoranteno | C ₂₀ H ₁₂ | 252.3 | 168 | 481 | 4.8 10 ⁻⁹ | 6.12 | 6.7 10 ⁻⁸ (20°C) |
| Benzo [k] fluoranteno | C ₂₀ H ₁₂ | 252.3 | 216 | 480 | 3.01 10 ⁻⁹ | 6.84 | 1.3 10 ⁻¹¹ (20°C) |
| Benzo [a] pireno | C ₂₀ H ₁₂ | 252.3 | 178 | 496 | 1.51 10 ⁻⁸ | 6.50 | 7.3 10 ⁻¹⁰ |
| Benzo [g,h,i] perileno | C ₂₂ H ₁₂ | 276.3 | 278 | 545 | 9.41 10 ⁻¹⁰ | 7.10 | 1.4 10 ⁻¹¹ |

**Kw: coeficiente de partición octanol-agua. S: solubilidad a 25°C. Presión de vapor a 25 °C.

1.2 ORIGEN Y FUENTES

Las condiciones más propicias para la formación de PAH's es la **combustión** incompleta de hidrocarburos a temperaturas relativamente elevadas (superiores a 500 °C) y con insuficiente oxígeno. El proceso transcurre a través de la formación de radicales libres, producidos por ruptura de enlaces C-C y C-H, que reaccionan entre sí. Las cantidades de PAH's formadas, dependen de la temperatura de combustión y de la naturaleza de la materia orgánica implicada en el proceso (Mastral et al., 2003; Williams and Besler, 1994). En estas reacciones se forman también alquil sustituidos, y como regla general, una temperatura de combustión elevada conduce a la formación de los menos sustituidos. En la Figura 1.2, se representa un posible mecanismo de formación de PAH's por combustión.

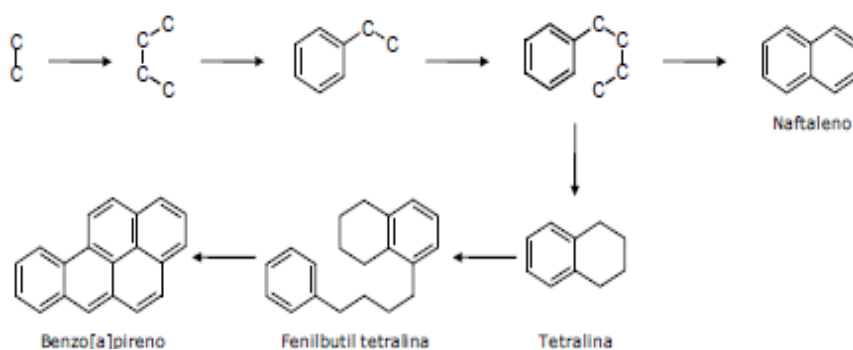


Figura 1. 2. Posible mecanismo de formación del B[a]Pyr.

La **formación geológica** de los combustibles fósiles también puede generarlos, aunque mediante procesos algo diferentes. El material biológico que da origen al carbón y petróleo, evoluciona bajo altas presiones y temperaturas relativamente bajas, por debajo de 200°C, condiciones en las que pueden formarse ciertas cantidades de PAH's. En este caso, los alquil-sustituidos son más abundantes en combustibles crudos y en materiales derivados de los mismos (Connell, 2005).

Otra posibilidad es la formación mediante **síntesis biológica**, aunque esta vía es claramente minoritaria frente a las anteriores.

Según el tipo de fuente de emisión, el origen de estas moléculas se diferencia según procedan de **fuentes naturales o de emisiones antropogénicas**, siendo estas

últimas las que originan una mayor contribución (Bjorseth A., 1985; Haritash and Kaushik, 2009; Mastral et al., 2003; Ravindra et al., 2008a).

En la **naturaleza**, los PAH's se están formando a partir de tres vías fundamentales: (1) pirólisis de materiales orgánicos a alta temperatura, (2) diagénesis de material orgánico sedimentado a baja temperatura, para formar fuel fósil, y (3) biosíntesis directa mediante microorganismos y plantas (Neff, 1979).

Así, haciendo referencia a las fuentes naturales, se pueden destacar las filtraciones naturales de fuel fósil, los incendios forestales fortuitos, la actividad volcánica y la deposición atmosférica de contaminantes (Dabestani and Ivanov, 1999; Neff, 1979; Vo-Dinh et al., 1998).

La **actividad humana** está estrechamente relacionada con su emisión al medio ambiente, ya que las principales vías de contaminación son de origen antropogénico. Dentro de estas fuentes, se pueden establecer cuatro categorías principales: fuentes domésticas, móviles, industriales y agrícolas (EC, 2001; Ravindra et al., 2008a; Ravindra et al., 2008b)

1.3 DISTRIBUCION Y ABUNDANCIA EN EL MEDIO AMBIENTE.

Los PAH's son contaminantes ubicuos en el medio ambiente (Connell, 2005; Harvey, 1997; Srogi, 2007). Su amplia distribución se debe en gran medida a que pueden ser transportados durante largas distancias sin sufrir una degradación significativa, debido a sus propiedades físico-químicas. Se han encontrado concentraciones considerables de estos contaminantes en las áreas más remotas del planeta (Fernandez et al., 2003; Ohkouchi et al., 1999)

Una vez liberados al medio ambiente, pueden repartirse entre el aire, el agua, el suelo o los sedimentos y sufrir transformaciones químicas y fotoquímicas, que los conviertan en otros productos más o menos inertes que los iniciales (Kakimoto et al., 2001; Kishikawa et al., 2004; Liu et al., 2007)

Los PAH's son emitidos principalmente a la **atmósfera**, donde pueden ser transportados en la fase vapor y adsorbidos en la materia particulada. La distribución entre aire y materia particulada, bajo condiciones atmosféricas normales, depende de

su lipofilia, presión de vapor y solubilidad acuosa de la sustancia. Como puede apreciarse en la Tabla 1.2, los compuestos más volátiles, con dos o tres anillos aromáticos, son emitidos a la fase gaseosa, mientras que entre el 80-100% de los PAH's con 5 o más anillos se encuentran asociados a partículas atmosféricas (EC, 2001; Liu et al., 2007; Mastral et al., 2003; Miet et al., 2009a; Miet et al., 2009b, c)

Tabla 1.2. Distribución de los principales PAH's considerados por la US EPA (Ravindra et al., 2008a)

| PAHS ^a | Distrib Gas/ Particula |
|------------------------------------|------------------------|
| Acenafteno | Fase gas |
| Acenaftileno | Fase gas |
| Antraceno | Fase gas/particulada |
| Fenantreno | Fase gas/particulada |
| Pireno | Fase gas/particulada |
| Benzo [a] Antraceno | Fase particulada |
| Criseno | Fase particulada |
| Benzo [b] Fluoranteno | Fase particulada |
| Benzo [j] Fluoranteno ^b | Fase particulada |
| Benzo [k] Fluoranteno | Fase particulada |
| Benzo [a] Pireno | Fase particulada |
| Benzo [e] Pireno | Fase particulada |
| Fluoranteno | Fase gas/particulada |
| Dibenzo [a,h] Antraceno | Fase particulada |
| Benzo[ghi] perileno | Fase particulada |

a. Las fuentes principales son el humo de vehiculos y de quema de madera.

b. No incluido en la lista de los 16 PAH's

Sus niveles en la atmósfera son muy variables, y dependen en gran medida de parámetros como el tipo de fuente de emisión, condiciones meteorológicas y presencia de otros contaminantes atmosféricos (CO, NO_x, O₃) (Harvey, 1997; Mastral et al., 2003) Algunos ejemplos de muestras con mayores contenidos de ciertos PAH's se incluyen en la Tabla1.3.

Los compuestos de mayor persistencia se acumulan en plantas, peces e invertebrados. Los de menor peso molecular se adsorben más rápidamente que los de mayor peso molecular.

Tabla 1.3. Ejemplo de algunos PAH's y muestras donde se han encontrado.

| PAH's | MUESTRAS |
|--------------|--|
| Naftaleno | Refinerías de petróleo, destilerías de carbón, y alquitrán. Agua, aire, alimentos, humo tabaco, leche materna. |
| Acenaftileno | Aguas, derivados del petróleo |
| Acenafteno | Asfalto, humo de tabaco, agua y lodos. |
| Fluoreno | Combustibles y gases de escape de motores |
| Fenantreno | Humo de tabaco |
| Antraceno | Alimentos ahumados, vegetales |
| Fluoranteno | Agua, aire, suelos, lodos. |
| Pireno | Agua, aire, suelos, lodos, orina. |
| Criseno | Aguas, gases de escape de automóviles, humo de tabaco, alimentos |

El recorrido de los PAH's en el medio ambiente depende mucho de la forma y modo en la que se incorpora. Su presencia en **aguas** (tanto saladas como dulces) se debe mayoritariamente a residuos industriales o vertidos contaminantes (aguas de refinerías, vertidos de petróleo, etc.) y a deposiciones atmosféricas. A los **suelos**, llegan procedentes de aguas o bien por deposición atmosférica. Como se trata de sustancias apolares, quedan retenidas principalmente en los horizontes superiores, ricos en materia orgánica, siendo su acumulación proporcional al peso molecular del PAH e inversamente proporcional al tamaño de las partículas del suelo. Su distribución en la **atmósfera** tiene lugar entre las fases gaseosa y particulada, como ya se ha indicado anteriormente. (Peltonen and Kuljukka, 1995).

Parámetros como la temperatura de combustión, peso molecular del compuesto y cantidad de hidrocarburo presente son determinantes para el control de las descargas atmosféricas desde chimeneas. Los mecanismos más representativos de dispersión de este tipo de compuestos se recopilan en la Tabla 1.4.

Durante su tiempo de residencia (vida media ~ 30 días) los PAH's pueden sufrir oxidaciones fotoquímicas. Las reacciones químicas de estos compuestos con contaminantes atmosféricos como el ozono, óxidos de nitrógeno, dióxido de azufre, etc., pueden transformarlos en dionas, nitro y dinitro derivados, hidroxiderivados, etc.

Tabla 1.4. Mecanismos de dispersión de los PAH's en la atmósfera.

| MECANISMO | |
|-----------------------------------|---|
| TRANSPORTE | El más importante es el viento |
| TRANSFORMACION FISICA | Procesos por los que se agrupan entre ellos y con otros contaminantes, mediante aerosoles y partículas en suspensión. A mayor masa molecular del PAH's, mayor tendencia a la adsorción en partículas. |
| DEPOSICION | Mecanismos por los que los PAH's adsorbidos sobre materia en suspensión se depositan sobre la superficie terrestre (deposición húmeda y seca) |
| PROCESOS QUIMICOS DESCOMPOSICION. | Reacciones con otros contaminantes en presencia de radiación solar. En ausencia de radiación solar, se ven favorecidos por las altas temperaturas. |

Son sustancias muy biodisponibles por su elevada estabilidad y su presencia en todos los compartimentos medioambientales (Figura 1.3). Todo ello unido a su toxicidad para los seres vivos, hace que se requiera un control en los diferentes tipos de muestras medioambientales existentes. En especial, el proceso que predomina en su dispersión suele ser el transporte atmosférico, de ahí la necesidad e importancia del control y caracterización ambiental en este medio.

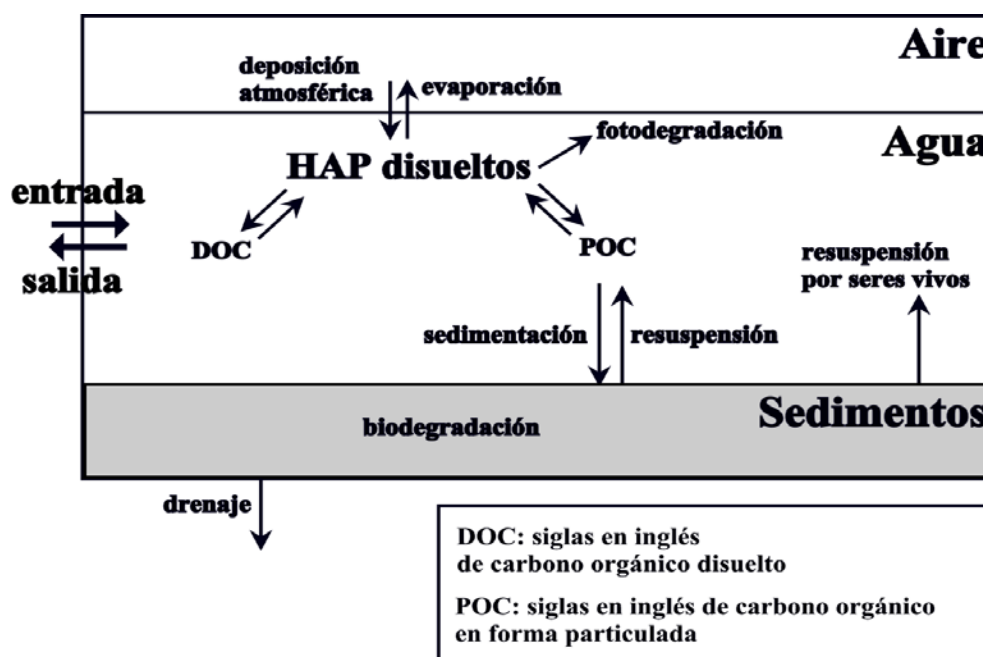


Figura 1.3. Diagrama que muestra la dinámica de los PAH's en el medioambiente.

La Tabla 1.5 recopila niveles de concentración en aire en distintas zonas europeas correspondientes a diferentes periodos estacionales, según la influencia en mayor o menor medida de origen urbano. En general, los niveles tienden a un mínimo durante el verano debido fundamentalmente a la menor combustión de calefacciones residenciales. Además, las temperaturas son más altas y ello propicia la degradación y transformación de PAH's en otros derivados.

Tabla 1.5. Concentraciones atmosféricas de PAH's en diferentes lugares del mundo.

| PAH's | Concentración | | | Procedencia | Ref |
|-------------------|---|----------------------------------|-----------------------------|-------------------------|--------------------------------|
| | Urbano pg.m ⁻³ | Suburbano pg.m ⁻³ | Rural pg.m ⁻³ | | |
| Fluoreno | 1.098 | 206 | 459 | Marsella Francia | (Albinet et al., 2007) |
| Fenantreno | 8.470 | 2.033 | 570 | | |
| Antraceno | 767 | 2 | 998 | | |
| Fluoranteno | 3.488 | 891 | 1.001 | | |
| Pireno | 5.832 | 604 | 12.777 | | |
| B[a]An | 77 | 44 | 9 | | |
| Criseno | 186 | 91 | 23 | | |
| B[e]P | 402 | 37 | 33 | | |
| B[b]Fl | 262 | 115 | 32 | | |
| B[k]Fl | 83 | 40 | 12 | | |
| B[a]Pyr | 100 | 58 | 18 | | |
| D[a,h]An | 21 | 10 | 5 | | |
| B[g,h,i]P | 232 | 133 | 25 | | |
| In[1,2,3,c,d]P | 193 | 87 | 30 | | |
| Coroneno | 149 | 69 | 13 | | |
| De 5-6 anillos | ng.m ⁻³ Total ver. 200-Total invier. 700 | | | Portugal | (Mastral et al., 2003) |
| 10PAH's | Total ver. 10-32-Total invier. 240-310 | | | España | |
| 11PAH's | Total ver. 4- Total invier. 77 | | | Francia | |
| 9PAH's | Total ver. 3-4 Total invier. 100 | | | Italia | |
| 10PAH's | Total ver. 2.5-8.5- Total invier.57 | | | Grecia | |
| 12PAH's | Total ver. 7.53- Total invier.14.79 | | | Egipto | |
| 16 PAH's | ng.m ⁻³ Σ zona rural 17 Σzona industrial 114 | | | Flandes Bélgica | (Ravindra et al., 2006) |
| | ng.m ⁻³ Londres | ng.m ⁻³ Manchester | | Inglaterra | (Prevedouros et al., 2004a) |
| Acenafteno | 0.7-1.5 | 1-4 | | | |
| Fluoreno | 3-9 | 4-20 | | | |
| Fenantreno | 20-22 | 20-50 | | | |
| Antraceno | 1-2 | 1-4 | | | |
| Fluoranteno | 4-6 | 5-10 | | | |
| Pireno | 2.5-5 | 3.5-8 | | | |
| B[a]An | 0.2-0.9 | 0.2-1.6 | | | |

| | | | | |
|--------------------|---|--|--|---|
| Criseno | 0.5–2 | 0.4–6 | | |
| B[b]Fl | 0.2–1.5 | 0.2–1.5 | | |
| B[k]Fl | 0.1–1 | 0.1–1 | | |
| B[a]Pyr | 0.05–0.6 | 0.1–1 | | |
| B[ghi]P | 0.3–10 | 0.2–0.8 | | |
| 19 PAH's PM 2.5 | Urbano ng.m ⁻³ Total ver. 0.60- Total invier. 3.16 | Suburbano ng.m ⁻³ Total ver. 0.74- Total invier. 4.13 | Rural ng.m ⁻³ Total ver. 0.24- Total invier. 3.40 | Atlanta EE.UU (Li et al., 2009) |
| 17 PAH's PM 2.5 | ng.m ⁻³ Total ver- 12-96 Total invier. 26-178 | | | Nanjing China (Wang et al., 2007) |
| 32 PAH's PM 10 | ng.m ⁻³ Total ver. 2.9–5.2 Total invier. 9.9–55 | | | Europa (Saarnio et al., 2008) |
| Fluoreno | Invier. ng.m ⁻³ 0.306 | Ver. ng.m ⁻³ 0.134 | Gran Canaria España | (Vera Castellano et al., 2003) |
| Fenantreno | 0.236 | 0.166 | | |
| Antraceno | 0.069 | 0.084 | | |
| Pireno | 0.358 | 0.272 | | |
| Criseno | 0.705 | 0.536 | | |
| Fluoranteno | 1.076 | 0.948 | | |
| BaAn | 0.580 | 0.347 | | |
| B(b + k)Fl | 2.466 | 1.729 | | |
| BaPyr | 0.316 | 0.284 | | |
| I(c,d)P | 1.416 | 0.786 | | |
| B(ghi)P | 1.653 | 1.403 | | |

Según su distribución espacial, las concentraciones en las zonas rurales son mucho más bajas que las correspondientes a áreas urbanas e industriales (Tabla 1.6). Esto deja constancia de que las fuentes antropogénicas contribuyen mayoritariamente en estos incrementos. Por ejemplo, el Benzo[a]pireno, importante por sus efectos adversos para la salud, experimenta un aumento de 0.02 a 39 ng.m⁻³ dependiendo del tipo de zona.

Tabla 1.6. Resumen de las concentraciones medias anuales típicas de PAH'sng m⁻³ en Europa(EC, 2001)

| COMPUESTO | área REMOTO | área RURAL | área URBANO | área CON TRAFICO | área INDUSTRIAL |
|------------|----------------|---------------|----------------|---------------------|--------------------|
| Acenafteno | 0.01 | 0.3-2.6 | | | 98 |

| | | | | | |
|----------------------|-----------|-----------|----------|----------|-----------|
| Acenaftileno | 0.01 | | | | |
| Antraceno | n. d. | 0.04-15 | | 0.2-0.6 | 1.1 |
| Benzo(a)antraceno | 0.00-0.02 | 0.01-0.9 | 0.2-1.3 | 0.6-4.2 | 0.37-42 |
| Benzo(a)pireno | 0.02 | 0.02-1.6 | 0.4-2 | 0.7-3.1 | 0.5-39 |
| Benzo(e)pireno | 0.01-0.02 | 0.18-1.1 | 0.2-2.1 | 0.9-3.7 | 0.65-80 |
| Benzo(b)fluoranteno | 0.00-0.02 | 0.04-0.6 | | | 0.3-34 |
| Benzo(ghi)perileno | 0.01 | 0.15-1.0 | 0.5-2.8 | 1-4.7 | 0.7-52 |
| Benzo(k)fluoranteno | | 0.04-0.32 | 0.2-1 | | 0.3-17 |
| Criseno | | 0.02-4.4 | 0.3-2.2 | | 0.3-37 |
| Coroneno | 0.00-0.01 | 0.02-0.5 | 0.1-0.6 | 0.4-2.5 | 0.26-5.2 |
| Dibenzo(ah)antraceno | n.d. | 0.02-1.1 | 0.06-0.3 | 0.1-0.4 | 0.05-7.50 |
| Fluoranteno | 0.14 | 0.04-7.4 | | | 42 |
| Fluoreno | 0.2-0.4 | 0.3-46 | | 9.9-16.7 | |
| Indeno(123-cd)pireno | 0.02-0.04 | 0.04-0.21 | 0.3-2.1 | 1.3-2.6 | 0.4-37 |
| Fenantreno | 0.1-0.3 | 0.42-150 | | | 16 |
| Pireno | 0.08 | 0.1-6.1 | 0.24-1.2 | 9.2-15 | 75 |

1.4 ASPECTOS TOXICOLÓGICOS

La primera referencia histórica sobre la toxicidad de estos compuestos data de 1775, cuando el médico británico Percival Pott encontró cierta relación entre la profesión de deshollinador y el cáncer de escroto. Dedujo que tras años y años de exposición al hollín, algunos trabajadores acababan por desarrollar este tumor maligno. Desde entonces, se ha realizado un gran esfuerzo investigador para poder establecer la relación entre estos compuestos y sus posibles efectos nocivos (Koss G, 1999; Pott, 1775; Pufulete et al., 2004)

El interés en conocer sus niveles ambientales radica, fundamentalmente, en las propiedades carcinógenas, mutágenas, y teratógenas que poseen algunos de los compuestos, lo que los llevó a ser considerados como contaminantes prioritarios por la Agencia Norteamericana de Protección del Medioambiente (US-EPA) y la Unión Europea (Harvey, 1997; IARC, 1983, 2008; Neilson, 2000).

Tabla 1.7. Poder cancerígeno de los PAH's y mezclas de interés. Clasificación de la IARC.(IARC, 1983, 2008)

| | |
|-----------------|--|
| GRUPO 1 | Benzo[a]pireno, gasificación de carbón, producción de coque, destilación de alquitrán de carbón, deshollinador de chimeneas, pavimentado con alquitrán, producción de aluminio |
| GRUPO 2A | Ciclopenta[c,d]pireno, Dibenzo[a,h]antraceno, Dibenzo[a,l]pireno, creosota, manufactura de carbon mediante electrodos |
| GRUPO 2B | Benzo[a]antraceno, Benzo[b]fluoranteno, Benzo[f]fluoranteno, Benzo[k]fluoranteno, Benzo[c]fenantreno, criseno, Dibenzo[a,i]pireno, indeno[1,2,3-c,d]pireno, 5-metilcriseno |
| GRUPO 3 | Acenafteno, Antraceno, Benzo[b]criseno, Benzo[g]criseno, Benzo[a]fluoranteno, Benzo[g,h,i]fluoranteno, Benzo[a]fluoreno, Benzo[b]fluoreno, Benzo[c]fluoreno, Benzo[e]pireno, coroneno, Benzo[g,h,i]perileno, Dibenzo[a,c]antraceno, Dibenzo[a,j]antraceno, fluorante, fluoreno, etc. |

Grupo 1, el compuesto es cancerígeno para los humanos, **Grupo 2A**, probablemente cancerígeno para los humanos. **Grupo 2B**, posiblemente cancerígeno para los humanos. **Grupo 3**, no clasificable como cancerígeno para los humanos.

La actividad cancerígena depende de la estructura, siendo más importante para moléculas de 4, 5 ó 6 anillos que para las pequeñas de 2, 3 y las mayores de 7. Además, las estructuras angulares están relacionadas con una mayor actividad cancerígena frente a las que presentan una estructura lineal y más condensada (Dong and Lee, 2009; Umbuzeiro et al., 2008). En la Tabla 1.7 se recoge la clasificación que establece la IARC (Internacional Agency for Research on Cancer) para diferentes PAH's y mezclas relacionadas.

Sobre la base de que existen suficientes evidencias de carcinogénesis en animales, el Programa Nacional de Toxicología Americano (NTP) anticipa que contaminantes como el benzo[a]antraceno, benzo[b]fluoranteno, benzo[j]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, dibenzo[a,h]antraceno, dibenzo[a,e]pireno, dibenzo[a,h]antraceno, dibenzo[a,i]pireno, dibenzo[a,l]pireno, indeno[1,2,3-c,d]pireno y 5-metilcriseno, pueden ser considerados como carcinógenos en humanos (RoC, 2009)

La exposición a la luz ultravioleta puede incrementar la toxicidad de ciertos PAH's, ya que la luz induce la formación de radicales libres con la consiguiente alteración de las macromoléculas de los organismos afectados.

La contaminación atmosférica es la vía primaria de la exposición humana a los PAH's junto con la ingesta de alimentos contaminados.

Es importante señalar que todos los PAH's en general, son sospechosos de ser carcinogénicos en un grado u otro, aunque el nivel sea muy bajo. La principal característica que presentan sobre la salud, es su capacidad para inducir la formación de cáncer en los organismos expuestos. En algunos casos, esta actividad carcinogénica es particularmente elevada, particularmente el benzo[a]antraceno en animales y benzo[a]pireno en humanos (Hayakawa, 2009).

La actividad carcinógena se expresa a través de la biotransformación de estos compuestos a reactivos intermedios capaces de enlazarse covalentemente con el ADN e inducirlo a romper sus cadenas por mutación (Ravindra et al., 2006; Tran et al., 1996). Estos intermedios son transformados rápidamente en carbo-cationes que actúan como buenos agentes alquilantes produciendo la mutagénesis de macromoléculas del tipo del ADN. De esta forma, el potencial mutágeno y carcinógeno de los PAH's depende de los metabolitos que produzcan (Koss G, 1999).

La naturaleza tóxica de algunos de ellos y su amplia distribución en el medio ambiente han garantizado su inclusión en la legislación de control medioambiental. Así, se han establecido límites para ciertos PAH's en diferentes matrices.

La Directiva 96/62/CE de la EU sobre la evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente, establece una lista de los contaminantes atmosféricos que incluye los PAH's. Más adelante, la Directiva 2004/107/CE estableció un límite máximo de 1 ng.m⁻³ para el benzo[a]pireno, como indicador del riesgo cancerígeno en aire ambiente (UE, 1996, 2004). El Real Decreto 812/2007 de 22 de junio también establece un valor objetivo de concentración de BaPyr en aire ambiente de 1 ng.m⁻³ (referido al contenido total en la fracción PM₁₀ como promedio durante un año natural) a fin de prevenir o reducir los efectos perjudiciales en la salud humana y en el medio ambiente en su conjunto. Así mismo se establecen métodos y criterios comunes de evaluación de las concentraciones de PAH's en aire ambiente. El PM₁₀, se define como las partículas atmosféricas con el diámetro aerodinámico inferior a 10 µm, mientras que el PM_{2.5} engloba a las partículas con diámetro aerodinámico inferior a 2.5 µm.

2. HIDROCARBUROS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS NITRADOS (NPAH'S)

2.1 DEFINICIÓN, ESTRUCTURA Y PROPIEDADES

Los hidrocarburos policíclicos aromáticos nitrados (NPAH's) son derivados de los PAH's, con dos o más anillos aromáticos fundidos formados por átomos de carbono, hidrógeno y nitrógeno. Estos compuestos se encuentran en la naturaleza mezclados con los PAH's de origen, y suelen aparecer en cantidades inferiores a estos. La Figura 1.4 incluye algunos de los más representativos.

Los NPAH's también están en aire ambiente en fase vapor o adsorbidos en el material particulado. Su solubilidad en agua también es escasa y por lo general suelen ser solubles en disolventes orgánicos.

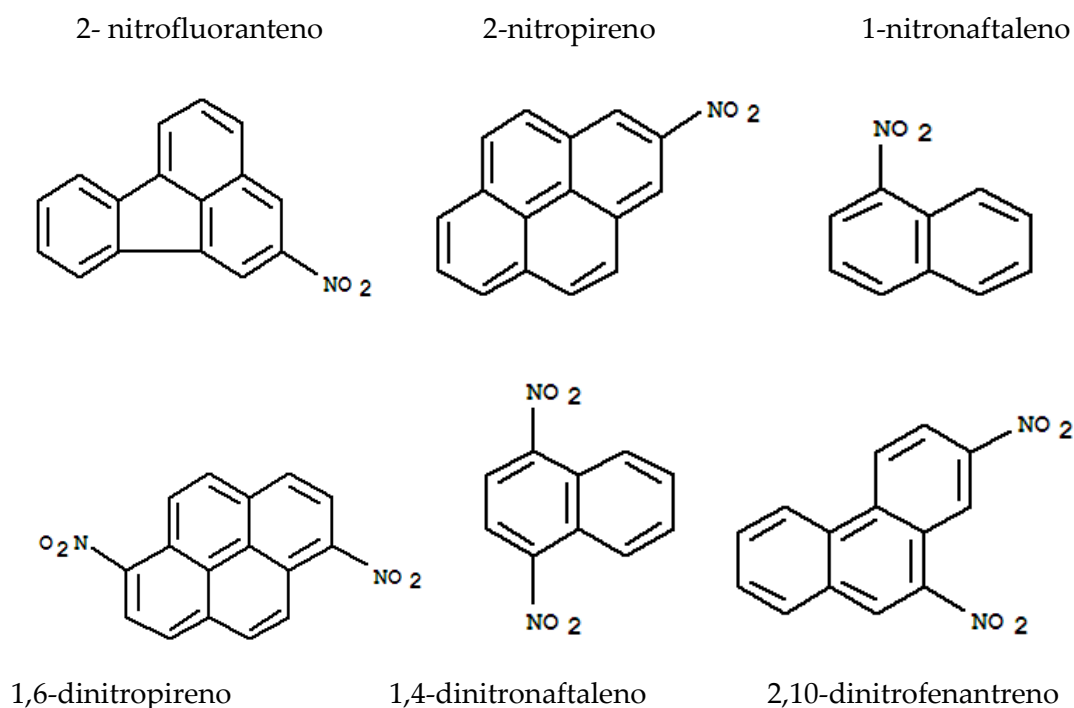


Figura 1. 4. Estructura y nombre de varios compuestos NTPAH's.

2.2 ORIGEN Y FUENTES

Los NPAH's se forman fundamentalmente como productos directos o indirectos de la combustión incompleta. Sólo un pequeño número de ellos procede de la industria; por ejemplo los nitronaftalenos producidos comercialmente se utilizan sobre todo como intermediarios químicos.

La mayoría se forman a partir de los PAH's con cuatro anillos o menos (generalmente adsorbidos en la materia particulada y productos de la combustión incompleta) mediante dos procesos distintos (Librando and Fazzino, 1993):

- Nitración durante los procesos de combustión de gases de escape de los vehículos, básicamente de diésel, y algo de gasolina, y en las emisiones de las aeronaves, emisiones industriales, la combustión de la madera, etc. (1,3-, 1,6-, 1,8-dinitropirenos, 1-nitropireno y 6-nitrocriseno)
- Formación en la atmósfera a partir de los PAH's de origen, bien por reacciones en fase gaseosa o bien mediante interacción heterogénea gas –partículas con agentes nitrantes. (2-nitrofluoranteno, 2-nitropireno).

En las reacciones en fase gas se produce una adición de radicales hidroxilo a los PAH's durante el día, seguida de reacción con el dióxido de nitrógeno y pérdida de una molécula de agua (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000; FinlaysonPitts and Pitts, 1997). Durante el ciclo nocturno, tiene lugar una adición de radicales nitrato a los PAH's, seguida de reacción con el dióxido de nitrógeno y pérdida de ácido nítrico(Albinet et al., 2008a, b; Reisen and Arey, 2005; Zhang et al., 2011) (Figura 1.5).

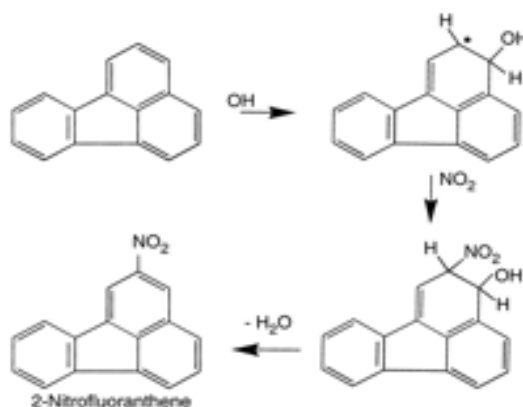


Figura 1. 5. Reacciones de transformación de PAH's en la atmósfera (Finlayson and Pitts, 1976; FinlaysonPitts and Pitts, 1997)

2.3 DISTRIBUCIÓN EN EL MEDIO AMBIENTE

La distribución de los isómeros de los NPAH's en las muestras de aire ambiente es muy diferente de la observada en muestras procedentes de emisiones directas de combustión. Así, el perfil de estos compuestos, o las cantidades relativas de algunos de ellos, son considerados "marcadores" por ser indicadores de su fuente de formación. En general, existen dos tipos de fuentes de emisión, según correspondan a las directas, procedentes fundamentalmente de gases de combustión de motores diésel o a transformaciones atmosféricas, que involucran reacciones fotoquímicas para la formación de nitroderivados en aire ambiente.

El caso más representativo corresponde a los nitroisómeros más abundantes del pireno y del fluoranteno. Los gases de escape de motores diésel presentan altos niveles de 1-nitropireno y 3-nitrofluoranteno, siendo el 1-nitropireno el más abundante (Tang et al., 2002; WHO, 2003; Xu and Lee, 2001).

En la **atmósfera** los NPAH's más volátiles, de dos o tres anillos (por ejemplo: nitronaftalenos), se encuentran predominantemente en la fase gaseosa, mientras que los más "pesados", con 5 o 6 anillos (por ejemplo: nitropirenos) están asociados con la fase particulada. (Cvacka et al., 1998). Entre los NPAH's detectados en aire ambiente cabe mencionar los isómeros, 1-, 2- nitronaftaleno (sobre todo en fase de vapor), el 2-nitrofluoreno, 9-nitroantraceno, 9-nitrofenantreno, 2-, 3-, 8-nitrofluoranteno, el 1-, 2-nitropireno, 1,3-, 1,6-, 1,8-dinitropireno y el 6-nitrocriseno.

Las concentraciones más comunes se encuentran en niveles de $\mu\text{g.m}^{-3}$ y en partículas de emisiones diesel están en torno a los ng.m^{-3} (Cvacka et al., 1998). En áreas urbanas su concentración depende de varios factores, tales como la estación, tipo de calefacción utilizada y número de vehículos existentes (Tabla 1.8). Los niveles en aire publicados no suelen superar 1 ng.m^{-3} .

La mayoría de los estudios estacionales ponen de manifiesto una mayor concentración en invierno/primavera (Librando and Fazzino, 1993; WHO, 2003).

De acuerdo con algunos estudios (Dimashki et al., 2000; Hayakawa et al., 2002; Librando and Fazzino, 1993; Tang et al., 2002), los elevados coeficientes de correlación

entre las concentraciones atmosféricas de diversos dinitro-pirenos (1,3-DNP+1,6 DNP+1,8 DNP), el 1-nitropireno (1-NP) y el volumen de tráfico, sugieren que los automóviles se incluyen entre las principales fuentes de emisión.

Tabla 1.8. Concentraciones de NPAH's en diversas ciudades.

| NPAH's | Concentraciones | Procedencia | Referencia |
|---------------|--|------------------------|----------------------------|
| 1-nitropireno | Total aire interior 6.9 fmol m ⁻³ Total aire ext. 11.5 fmol m ⁻³ | Ishikawa Japón | (Ohno et al., 2009) |
| 16 NPAH's | Total invier. 534 pg.m ⁻³ Total ver. 118 pg m ⁻³ | Strasburgo Francia | (Delhomme et al., 2007) |
| 16 NPAH's | Total zona urbana 710pg.m ⁻³ Total suburbana 347pg.m ⁻³ Total zona rural 30 pg.m ⁻³ | Marsella Francia | (Albinet et al., 2008a, b) |
| 8 NPAH's | Total invier. 547.3-Total ver. 493.5 pg.m ⁻³ Total invierno 773.6-Total ver. 472.3 pg.m ⁻³ | L. A. Riverside | (Reisen and Arey, 2005) |

La persistencia de los NPAH's de peso molecular alto se debe en parte a la fuerte adsorción a la materia orgánica del suelo, a la baja solubilidad y al carácter polar del grupo nitrogenado. El proceso de eliminación predominante de los NPAH's parece ser la fotólisis, de aquí que los niveles medidos en verano sean menores (degradación por temperatura y por radiación solar) frente a los registrados en invierno.

Estudios realizados con luz UV y luz solar ponen de manifiesto que la degradación de los NPAH's es mucho más rápida que la de los PAH's (Hayakawa et al., 2002).

También se han encontrado cantidades cuantificables en **aguas**, aunque tengan una escasa o nula solubilidad. Se han determinado algunos NPAH's en agua de lluvia, con un rango de concentraciones comprendido entre 5-3700 pg.L⁻¹. Esta presencia en agua de lluvia sugiere su procedencia desde la materia particulada atmosférica (Librando and Fazzino, 1993).

Los coeficientes de sorción ($\log K_{oc}$) disponibles muestran valores elevados para estos compuestos, lo cual parece indicar que los nitro-derivados al igual que los PAH, se adsorben en el **suelo** y en los **sedimentos**.

Con la excepción de la especias, los alimentos ahumados y asados a la parrilla y los cacahuets las concentraciones de los NPAH's en matrices **alimentarias** son muy bajas. (WHO, 2003)

2.4 ASPECTOS TOXICOLÓGICOS

Los nitro-PAH son particularmente interesantes debido a su genotoxicidad. Se ha demostrado que la principal causa de mutagenicidad del diésel y de las partículas del aire está asociada con estos compuestos. Es conocido que su actividad biológica depende de su estructura molecular. Hay pruebas de que aquellos con grupos nitrogenados perpendiculares al anillo aromático no son tan mutagénicos como los isómeros con una orientación paralela de dicho grupo. De acuerdo con la Agencia Internacional de Investigación contra el Cáncer, algunos son posiblemente carcinógenos para los humanos (Cvacka et al., 1998; Hayakawa, 2009).

Por ejemplo, el 1-nitropireno es uno de los compuestos con más poder mutagénico, al igual que algunos dinitro-PAH's (Portet-Koltalo et al., 2008). El 2-nitronaftaleno induce cáncer en animales, mientras que el 1-nitronaftaleno no. Para determinar el potencial de riesgo de estos nitroisómeros para la salud humana y el medio ambiente, se establecen protocolos, tales como observar el pico que genera la primera reducción del grupo nitro.

Se dispone de algunos datos sobre los efectos carcinogénicos para 28 NPAH's. Aunque la inhalación es la vía principal de exposición en las personas, no hay ningún estudio de inhalación prolongada. En la actualidad se están llevando a cabo investigaciones sobre los efectos en la salud humana usando biomarcadores de la exposición. En varios informes se ha descrito la elaboración de métodos de evaluación del 1-nitropireno como biomarcador para la exposición ocupacional a los gases de escape de motores diesel. Se determinaron los metabolitos urinarios de los PAH's y los nitro-PAH (WHO, 2003).

El metabolismo de los NPAH's es complejo. Parece que hay por lo menos cinco vías de activación metabólica, mediante las cuales pueden inducir mutaciones en sistemas bacterianos y mamíferos y/o se produce unión con el ADN.

- Nitrorreducción
- Nitrorreducción seguida de esterificación (ej: acetilación)
- Oxidación de los anillos
- Oxidación de los anillos y nitrorreducción
- Oxidación de los anillos y nitrorreducción seguida de esterificación

La naturaleza tóxica de algunos de ellos y su amplia distribución en el medio ambiente deberían garantizar su inclusión en la legislación de control medioambiental, pero actualmente no existe legislación vigente sobre las concentraciones de estos compuestos en diferentes matrices.

3. HIDROCARBUROS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS HIDROXILADOS (OHPAH's)

3.1 DEFINICIÓN, ESTRUCTURA Y PROPIEDADES

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos hidroxilados (OHPAH's) se usan comúnmente para determinar la exposición humana frente a los PAH's presentes en la atmósfera (Jongeneelen et al., 1988a; Jongeneelen et al., 1986; Jongeneelen et al., 1988b; Mattarozzi et al., 2009). Estos penetran en el cuerpo humano a través de las rutas respiratoria, gastrointestinal y dérmica, y una vez en el interior del organismo, el hígado y otros tejidos metabólicamente activos los transforman en otros compuestos más fácilmente eliminables en orina, entre los que destacan los monohidroxi y dihidroxiderivados. En la Figura 1.6 se recoge algunos de los más representativos.

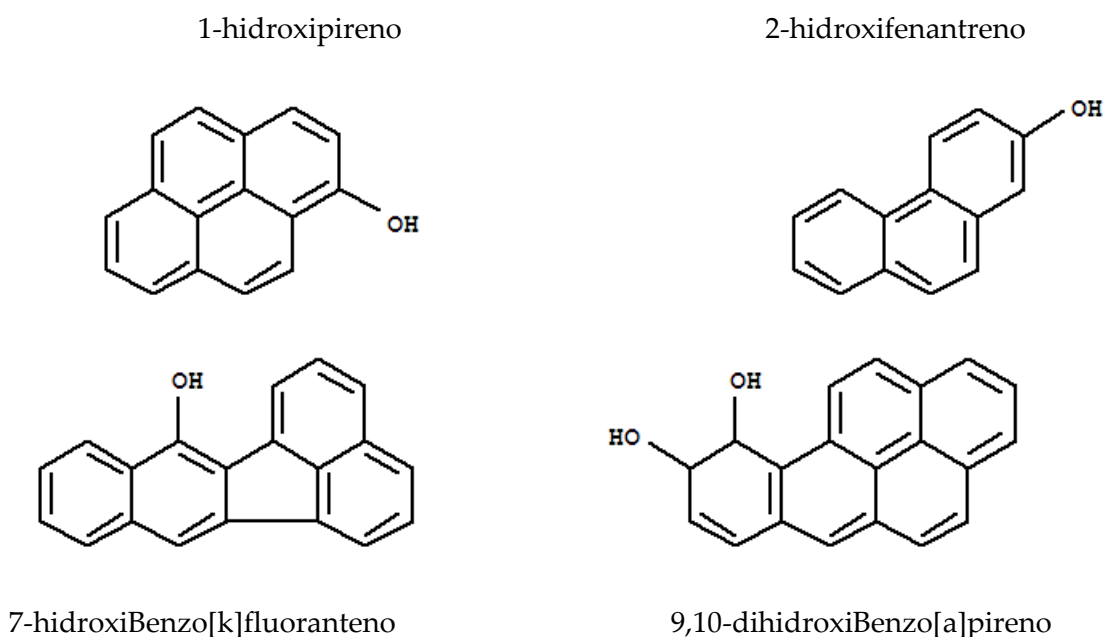


Figura 1.6. Estructura y nombre de algunos compuestos OHPAH's

3.2 ORIGEN Y FUENTES

Como ya se ha mencionado anteriormente los PAH's sufren degradaciones, y diversas reacciones, como por ejemplo fotoquímicas, con otros contaminantes gaseosos, etc. (Kakimoto et al., 2001; Mallakin et al., 2000; Miet et al., 2009a; Miet et al., 2009b; Zhang et al., 2011) dando lugar a PAH's sustituidos (Figura 1.7).

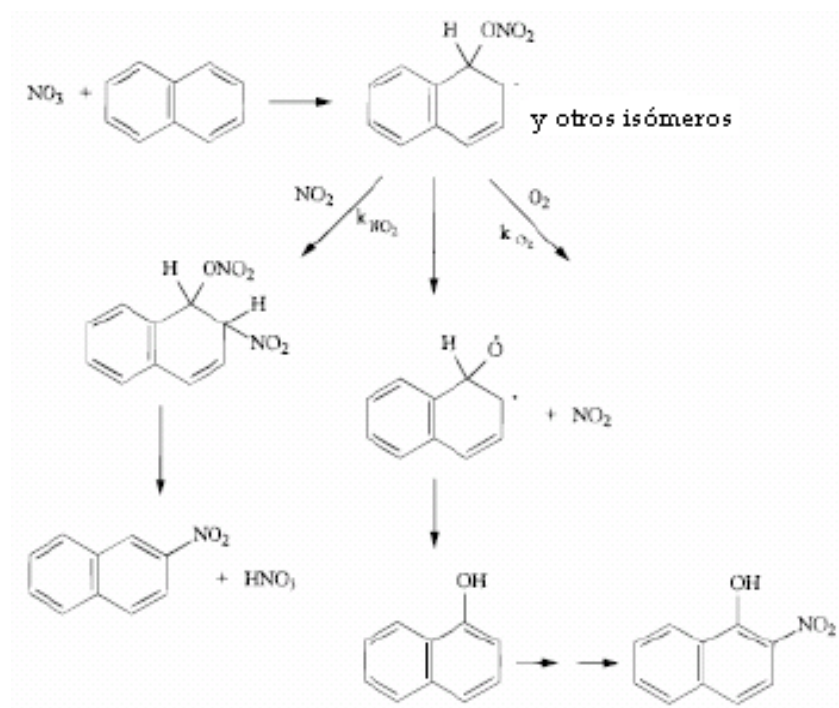


Figura 1.7. Formación y origen de los derivados hidroxilados

Los OHPAH's son emitidos directamente por procesos de combustión incompleta, y también como resultado de reacciones atmosféricas tras la oxidación de los correspondientes PAH's con radicales hidroxilo (Atkinson et al., 1987; Atkinson et al., 1983). Estos procesos atmosféricos pueden tener lugar tanto en la fase gaseosa como en la particulada, predominando durante el día las reacciones con radicales OH y durante la noche con NO₃. Dependiendo de la estructura molecular del hidrocarburo aromático policíclico, una reacción será más importante frente a otra en la transformación de eliminación del PAH precursor (Vione et al., 2004).

3.3 DISTRIBUCIÓN EN EL MEDIO AMBIENTE

Los OHPAH's son generalmente menos volátiles que sus precursores, y tienden a estar más asociados con las partículas. En la **atmósfera** se pueden producir como resultado de emisiones directas como combustión, emisiones diésel y/o la formación mediante foto-oxidación de los PAH's (Atkinson and Arey, 2003; Atkinson et al., 1987; Mallakin et al., 2000).

Existen escasos estudios de las concentraciones en aire ambiente, como los que se muestran en la Tabla 1.9. En ellos las concentraciones medidas son del orden de pg.m^{-3}

Tabla 1.9. Concentraciones de OHPAH's medidas en diferentes ciudades

| OHPAH's | Concentración | Procedencia |
|------------------------|--|---|
| 2-hidroxifluoreno | Ver. 3.8 pg.m^{-3} Invier. 48.6 pg.m^{-3} | Tokio (Japón)(Kishikawa et al., 2004) |
| 1-hidroxipireno | Ver. 6.0 pg.m^{-3} Invier. 63.3 pg.m^{-3} | Tokio (Japón) (Kishikawa et al., 2004) |
| 10 OHPAH's | Total ver. 78 pg.m^{-3} Total invier. 214 pg.m^{-3} | Nanjing (China)(Wang et al., 2007) |
| 2-hidroxi 9-fluorenona | Ver. 5 pg.m^{-3} Invier. 75 pg.m^{-3} | Barcelona (España) (Galceran and Moyano, 1995; Galceran et al., 1995) |

En general las concentraciones halladas son de 1 a 3 órdenes de magnitud menores que las medidas para los PAH's precursores. Como se observa en la Tabla 1.9, las concentraciones en invierno son bastante más abundantes que en verano, lo que probablemente es un resultado de los mayores niveles encontrados en los PAH's de origen. Esta diferencia entre estaciones también se debe a la menor estabilidad de los derivados hidroxilados, siendo bastante más fácilmente degradables cuando las temperaturas ambientales son elevadas (Wang et al., 2007; Wang et al., 2010).

Es importante resaltar que tanto los OHPAH's como los NPAH's son los principales productos intermedios de transformación de los PAH's y su formación depende de la estabilidad que presenten los PAH's originales. Dicha estabilidad viene afectada según se encuentren en fase gaseosa o particulada. Así, los procesos asociados a PAH's en partículas son normalmente más lentos que los que se producen en fase gaseosa, ya que en fase particulada tienen vidas medias más largas. De ahí también que las reacciones de fotólisis tengan un papel más importante en las transformaciones de los PAH's asociados a partículas y sean relegadas estas reacciones en importancia en el caso de PAH's en fase gaseosa (Vione et al., 2004).

Para **matrices acuosas** existe muy poca documentación. Se ha llevado a cabo un estudio para aguas residuales tratadas y sin tratar, llegando a la conclusión de que las

mayores concentraciones se obtienen también en la fracción particulada de las muestras (15-68 ng.L⁻¹).

Su presencia en **matrices biológicas** se debe a que en humanos y animales se forman a través de su correspondiente PAH en presencia de la enzima citocromo P450monooxigenasa. Es conocido que estos OHPAH's están ligados a un receptor de estrógenos, y por lo tanto poseen actividad tanto estrogénica como antiestrogénica (Hirose et al., 2001; Umbuzeiro et al., 2008; Wenger et al., 2009). En los últimos años, se ha ido incrementando el interés en estos disruptores causantes de disfunciones en los sistemas endocrinos de los seres humanos y animales llegando a producir cáncer, anormalidades en los sistemas reproductores e incluso deficiencias en el sistema inmune (Hayakawa, 2009).

Los OHPAH's son más abundantes y los más comúnmente medidos en muestras de orina para determinar la exposición humana a los PAH's. La evaluación de la exposición ambiental en humanos se realiza mediante el análisis de 1-hidroxipireno en orina, como biomarcador de PAH's. Existen numerosos trabajos relacionados con la cuantificación de este indicador biológico en orina de personas expuestas (Jongeneelen, 2001; Jongeneelen et al., 1988a; Jongeneelen et al., 1988b; Mattarozzi et al., 2009; Srogi, 2007; Xu et al., 2004; Zhou et al., 2009)

3.4 ASPECTOS TOXICOLÓGICOS

Como ya hemos visto los OHPAH's pueden actuar como receptores estrogénicos y poseen actividad estrogénica y anti-estrogénica, además muestran una mayor citotoxicidad que sus parientes PAH's.

Algunos OHPAH's con 4 anillos como el 4-hidroxibenzo[a]antraceno y 3-hidroxicriseno poseen una fuerte actividad estrogénica, mientras que otros de cuatro anillos como el 3-hidroxibenzo[c]fenantreno y el 2-hidroxibenzo[c]fenantreno poseen una fuerte actividad anti-estrogénica. En ambos casos estos compuestos tienen una estructura similar a la del 17βestradiol que se une a los receptores de estrógenos. Esta similitud en las estructuras puede ser la causa de su actividad (Hayakawa, 2009).

En la Figura 1.8 se representa una posible vía de acción metabólica.

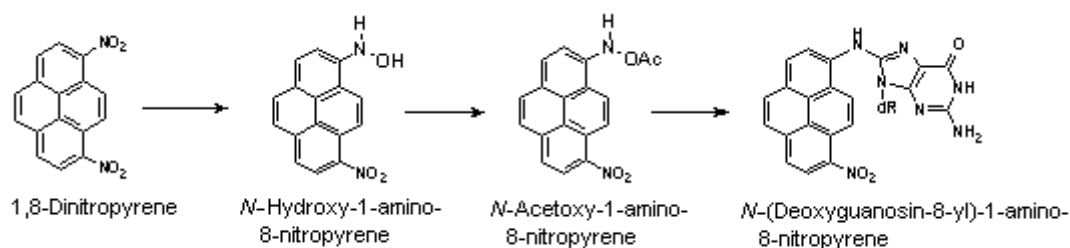


Figura 1.8. Vías de activación metabólica y formación de aductos con ADN por el 1,8-dinitropireno

La naturaleza tóxica de algunos de ellos y su amplia distribución en el medio ambiente deberían garantizar su inclusión en la legislación de control medioambiental, pero actualmente no existe legislación vigente sobre las concentraciones de estos compuestos en diferentes matrices.

4. TÉCNICAS Y MÉTODOS DE ANÁLISIS UTILIZADOS.

En general, cualquier método analítico se inicia con la toma de muestras. En el caso de los compuestos de interés en este trabajo, las necesidades generales del muestreo en aire ambiente incluyen:

- Medios de muestreo compatibles con los métodos de análisis.
- Volúmenes de aire muestreado estables y que proporcionen el suficiente depósito para los análisis pertinentes sin que se produzca sobrecarga de los medios de muestreo.
- Superficies de muestreo que no reaccionen con las especies medidas.
- Procedimientos de operación de muestreo prácticos, efectivos y útiles.

Obtenidas las muestras, una de las dificultades asociadas con la determinación de los PAH's y sus derivados es la complejidad de la mezcla en estas muestras. Incluso después de una extensa y rigurosa limpieza, la fracción de PAH's y derivados puede contener cientos de compuestos.

Los métodos de análisis requieren, además de una alta capacidad de resolución, una elevada selectividad del detector para cuantificar estos compuestos en dichas muestras. Es habitual incluir tres etapas en el procedimiento de análisis para la determinación de este tipo de compuestos:

- (1) Extracción y aislamiento de los compuestos de interés de la matriz de la muestra,
- (2) Limpieza de impurezas y de fraccionamiento en subgrupos,
- (3) Identificación y determinación cuantitativa de los componentes individuales de cada uno de estos subgrupos.

4.1 METODOLOGÍA ANALÍTICA PARA EL MUESTREO

El estudio de la contaminación atmosférica es una disciplina muy amplia y compleja, por lo que es necesario definir algunos conceptos básicos.

Se entiende por **emisión** de un contaminante, la transferencia de éste desde una fuente a la atmósfera. El transporte se define como los fenómenos que perturban a los

contaminantes atmosféricos, como puede ser la dilución o las reacciones químicas, entre la fuente y el receptor. Así, la **inmisión** es la transferencia de los contaminantes desde la atmósfera hasta cualquier receptor.

De este modo, para medir los niveles de los contaminantes atmosféricos, la metodología se elegirá en función de que las concentraciones sean de emisión o de inmisión. Para las primeras, se debe realizar el muestreo en el propio punto de emisión del contaminante, mientras que para las segundas, se debe realizar el muestreo en la zona en la que se quiere evaluar el efecto del contaminante, pudiendo haber sido emitido por una o varias fuentes.

4.1.1 Muestreo en inmisiones

Como ya hemos visto, los PAH's y sus derivados se pueden presentar tanto en la fase gaseosa como en la fase particulada, por lo tanto habrá dos tipos diferentes de muestreo.

Muestreadores

Actualmente existen diversos equipos o captadores para llevar a cabo el muestreo de los compuestos semivolátiles en aire: muestreadores activos, pasivos, analizadores automáticos, sensores remotos, etc.

Los muestreadores activos son los más empleados debido a su simplicidad y bajo coste. Las características necesarias de estos equipos básicamente se reducen a que proporcionen un caudal suficientemente alto y que este caudal sea fiable y relativamente estable. Debido a estos elevados caudales estos equipos se denominan "captadores de alto volumen".

Un captador de alto volumen para la recolección de partículas atmosféricas y vapores orgánicos mediante los filtros y los cartuchos convencionales se incluye en la Figura 1.9. Este equipo se caracteriza por su fácil manipulación, presentando un temporizador diario que permite variar los caudales de aire.



Figura 1.9. Captador de alto volumen, modelo PM-1025-CAV

4.1.2 Toma de muestras de uso generalizado

Los filtros de fibra de vidrio y los cartuchos de espuma de poliuretano (PUFs) son los medios de retención de partículas y fase gaseosa, respectivamente, de uso más generalizado (García, 2000; Ras et al., 2009; Ravindra et al., 2006), porque presentan numerosas ventajas, entre las que se encuentra su sencillo manejo, su bajo coste y que permiten alcanzar buenos caudales.

Muestreo del material particulado

El material particulado puede ser clasificado en función del tamaño de las partículas, naturaleza, origen o fuentes. La forma más eficaz de discernir entre el tamaño de partículas, es clasificarlas en función del diámetro aerodinámico. Así el PM_{10} , se define como las partículas atmosféricas con el diámetro aerodinámico inferior a $10\ \mu m$, mientras que el $PM_{2.5}$ engloba a las partículas con diámetro aerodinámico inferior a $2.5\ \mu m$, y el PM_1 a las partículas con diámetro aerodinámico inferior a $1\ \mu m$. De especial interés son los aerosoles con diámetro igual o menor a $10\ \mu m$, así como la materia particulada con diámetro menor a $2.5\ \mu m$, ya que representan la fracción de partículas inhaladas en la región más profunda del tracto respiratorio, constituyendo un riesgo potencial para la salud y a su vez es donde se concentra la mayor cantidad de PAH's por condensación de la fase gaseosa en las partículas más pequeñas.

En función del cabezal escogido, estos captadores pueden recoger, por tanto, partículas con diámetros inferiores a un diámetro determinado. Estos captadores de alto volumen están formados por un soporte para el filtro de 15 cm, un sistema de aspiración con bomba centrífuga y sistema de medida y regulación del caudal comprendido entre 20-80 m³h⁻¹ controlado por un microprocesador. El soporte del filtro suele tener forma de tejado, con el fin de proteger éste de la acción del viento y la lluvia. El sistema de aspiración es capaz de producir un caudal constante entre 20 y 100 m³.h⁻¹.

El funcionamiento de estos cabezales se basa en dirigir el aire que penetra en el captador a una zona de fraccionamiento, que consta de nueve boquillas o toberas de aceleración. Las partículas de tamaño superior al seleccionado (PM₁₀, PM_{2.5}, PM₁) impactan en la plancha inferior, mientras que las de menor tamaño siguen en suspensión, canalizándose a través de otros 16 tubos y pasan a depositarse en un filtro. El diseño de las boquillas es determinante a la hora de discriminar las partículas por su tamaño, ya que la velocidad del fluido será función del diámetro y número de éstas. Se puede seleccionar la fracción muestreada con la instalación de distintos cabezales portafiltros (toberas de PM₁₀, de PM_{2.5} y de PM₁).

En relación al tipo de filtros para la retención de la materia particulada, los de fibra de vidrio suelen ser de los más utilizados por su elevada capacidad de retención y su reducido coste. Están formados por entrecruzamientos tridimensionales de fibras con un diámetro de poro no definido, generalmente no reaccionan con los componentes de la muestra, pueden ser descontaminados a temperaturas elevadas y son frágiles de manipular.

Material adsorbente para la retención de la fracción gaseosa

Los adsorbentes utilizados pueden ser de tres tipos: los inorgánicos, los que están basados en carbón y los polímeros.

Los adsorbentes poliméricos más utilizados son de espuma de poliuretano (PUF), Tenax, Chromosorb, Amberlita XAD y muchos otros polímeros de diferentes composiciones. Algunos de sus parámetros más importantes son: polaridad,

selectividad, área de superficie por masa, resistencia térmica y fácil desorción de los analitos (García, 2000).

Los cartuchos de poliuretano, medio de recolección de la fase gaseosa empleado en este estudio, presentan ventajas como su bajo coste, son inertes, la posibilidad de reutilización aunque limitada y su sencillo manejo durante el muestreo y tratamiento. Sin embargo, también llevan implícitos inconvenientes como la necesidad de una limpieza exhaustiva, dada su facilidad para su contaminación, así como ciertas limitaciones en cuanto a su capacidad de retención frente a otros adsorbentes. Además, el uso prolongado de los cartuchos reduce su eficiencia de recolección.

Las desventajas inherentes a este tipo de muestreo de uso generalizado, incluyen la formación de los denominados componentes secundarios que están asociados con los filtros de fibra de vidrio y los cartuchos de espuma de poliuretano. La presencia de este tipo de compuestos secundarios puede afectar a la distribución aparente de compuestos en la fase gaseosa y particulada. Sin embargo, no es evidente que este inconveniente altere de forma significativa las concentraciones de los compuestos en las muestras

Por último, cabe señalar la necesidad de realizar pretratamientos de acondicionamiento y limpieza para minimizar las posibles contaminaciones tanto en los filtros de fibra de vidrio como en los cartuchos de espuma de poliuretano (García, 2000).

4.2 MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE MUESTRAS SÓLIDAS

Métodos muy comúnmente utilizados para la extracción de PAH's y sus derivados en una muestra con esta matriz incluyen extracción en soxhlet, ultrasonidos, microondas o las particiones con un disolvente adecuado o una mezcla de disolventes. Los disolventes más habituales son diclorometano, ciclohexano, benceno, metanol y mezclas de ellos.

4.2.1 Extracción continua en soxhlet

La extracción en soxhlet (SX) (Figura 1.10) es uno de los métodos estándar de extracción de muestras sólidas más utilizado desde su diseño en 1879; y actualmente es el principal método de referencia con el que se comparan otros métodos de extracción.

Esta técnica presenta ventajas, como por ejemplo que la muestra está en contacto repetidas veces con porciones frescas de disolvente, que no es necesaria la filtración después de la extracción y que se obtienen excelentes recuperaciones. Sin embargo, presenta también claras desventajas, como son un elevado consumo de disolventes, y el tiempo requerido para llevar a cabo la extracción (8-48 horas).



Figura 1.10. .Extractor Automático Soxhlet BÜCHI.

Existen innumerables aplicaciones en las que se utiliza la extracción soxhlet como técnica de preparación de muestras sólidas en la determinación de PAH's. En la mayoría de ellas, la extracción se lleva a cabo con disolventes de baja polaridad, siendo el diclorometano uno de los más usados (Fidalgo-Used et al., 2007).

4.2.2 Extracción asistida por ultrasonidos

La extracción asistida por ultrasonidos (ultrasound-assisted solvent extraction, USE) (Figura 1.11) es otra técnica convencional, utilizada de manera habitual para la extracción de contaminantes en muestras sólidas.



Figura 1. 11. Baño de ultrasonidos

Las variables que afectan al sistema, y por lo tanto a la eficiencia de la extracción, son la frecuencia e intensidad de la vibración, tipo de disolvente, tiempo de extracción, temperatura y tamaño de partícula de la muestra.

Se trata de un método simple, que ofrece la posibilidad de realizar varias extracciones simultáneamente. Las extracciones pueden realizarse a temperaturas poco elevadas, por lo que es adecuada para la extracción de analitos térmicamente lábiles (Fidalgo-Used et al., 2007; Khan, 2005; Romanik et al., 2007). Entre los principales inconvenientes se encuentran el elevado consumo de disolvente, la necesidad de una etapa de centrifugación y/o filtración después de la extracción y que no es fácilmente automatizable (Ridgway et al., 2007).

Esta técnica se ha empleado mucho en la extracción de PAH's en muestras medioambientales, y en la mayoría de las aplicaciones se utiliza diclorometano como disolvente extractante.

4.2.3 Extracción asistida por microondas

La extracción asistida por microondas (microwave-assisted extraction, MAE) ha despertado un gran interés en el campo de la Química Analítica, ya que constituye una herramienta poderosa, que permite la extracción rápida y eficiente de analitos, desde matrices sólidas de elevada complejidad. Por otro lado, la MAE (Figura 1.12) ofrece mejoras respecto a las técnicas de extracción convencionales, ya que ofrece la posibilidad de realizar la extracción simultánea de un elevado número de muestras, y además permite la reducción del tiempo de extracción y del consumo de disolvente,

superando así las principales limitaciones de SX y USE (Fidalgo-Used et al., 2007; Liu et al., 2007; Oukebdane et al., 2010; Portet-Koltalo et al., 2008).

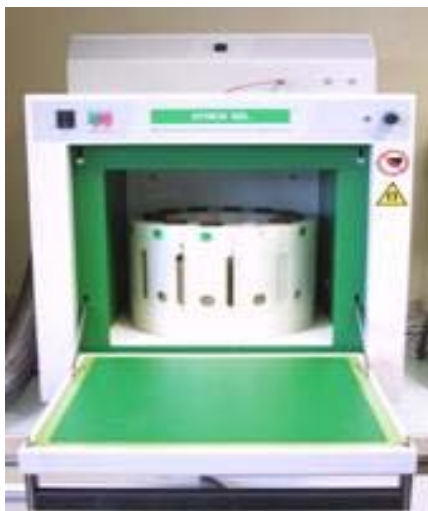


Figura 1. 12. Horno microondas multimodo

La naturaleza de la muestra y el disolvente, juegan un papel muy importante en el proceso de extracción.

La correcta elección del disolvente es fundamental para obtener un proceso de extracción óptimo. En cuanto al volumen de disolvente, éste debe asegurar que toda la muestra esté inmersa en el mismo. Generalmente varía entre 10 y 30 mL, pero depende en gran medida del tipo y tamaño de muestra. La temperatura es el parámetro más investigado en MAE, puesto que es un factor que afecta de manera importante a la eficiencia de la extracción. Temperaturas superiores al punto de ebullición del disolvente mejoran la eficiencia de extracción, ya que favorecen la desorción de los analitos de los sitios activos de la matriz. Además, los disolventes incrementan su capacidad para solubilizar los analitos, al mismo tiempo que disminuye la tensión superficial y la viscosidad, favoreciendo la penetración del disolvente en la matriz.

El aumento del tiempo de extracción generalmente presenta un efecto positivo en el proceso. Sin embargo, esto no se traduce en tiempos de extracción infinitamente largos, ya que a partir de cierto momento este parámetro deja de afectar al sistema. En el caso de compuestos termolábiles, tiempos de extracción prolongados favorecen la degradación.

4.3 MÉTODOS DE PURIFICACIÓN DE EXTRACTOS

Independientemente de la técnica de extracción utilizada, los extractos pueden contener interferencias, que causan problemas en el análisis de los PAH's. En muchas ocasiones, estos extractos deben someterse a etapas de purificación adecuadas, que permitan eliminar las sustancias indeseadas, antes de la determinación de los analitos.

La elección de la técnica de purificación, está influida por la selectividad y sensibilidad que se desea alcanzar, así como por el método de determinación utilizado. El método de purificación más habitual es la extracción en fase sólida (SPE), basada en la retención selectiva de los analitos sobre un adsorbente apropiado y en su posterior elución. Se trata de un proceso físico, en el que están implicadas, una fase sólida y un líquido. Los analitos presentan mayor atracción por la fase sólida, que por la matriz líquida de la muestra. Como la muestra pasa a través del lecho del adsorbente, los analitos se concentran en la superficie, mientras que otros componentes de la muestra no retenidos, pasan a través del mismo. Seleccionando adsorbentes adecuados se pueden conseguir extracciones muy selectivas (Fidalgo-Used et al., 2007; Ridgway et al., 2007).

En la actualidad, muchas de las metodologías optan por acoplar técnicas de microextracción, como métodos de purificación de extractos. En una primera etapa, se lleva a cabo la extracción de los analitos de las matrices sólidas, utilizando técnicas como USE, SX, etc., y en segundo lugar, los analitos de interés se aíslan del extracto mediante técnicas de microextracción (MSPE) (Figura 1.13).



Figura 1. 13. Cartuchos para la MSPE

Para realizar el fraccionamiento y el clean-up del extracto que contiene los NPAH's se emplean los mismos métodos que para los PAH's. Se han logrado

recuperaciones bastante altas empleando extracciones en fase sólida (87-95%), cromatografía en columna (87/91%), o HPLC preparativa (83-92%) (ATSDR, 2009; ATSDR, 1995; Liu et al., 2007). Pero la técnica más empleada hasta el momento es la extracción en fase sólida con cartuchos de gel de sílice Sep-Pak (Waters®, Milford, MA, USA). En los métodos convencionales (García, 2000) el extracto se disuelve en un mínimo volumen de disolvente y se pone en la cabeza del cartucho. Se pasan por el cartucho 3 ml de hexano que arrastrará los hidrocarburos alifáticos y los PAH's. El segundo paso es poner en la cabeza del cartucho 6 ml de diclorometano. En esta segunda fracción estarán los oxi- y los nitro- PAH's. Y por último se pasan otros 3 ml de metanol, donde se eluyen los compuestos más polares de la muestra. Con este procedimiento se han datado recuperaciones del 95%.

4.4 MÉTODOS DE DETERMINACIÓN

4.4.1 PAH's

Existen muchos métodos para determinar concentraciones de PAH's en muestras medioambientales (tanto a nivel traza, como concentraciones más mayores). De estos métodos los más empleados son la cromatografía de gases (GC) y la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), ambas en combinación con varios detectores.

La HPLC ha sido una de las técnicas más empleadas para el análisis y determinación de PAH's en muestras medioambientales, ya que el desarrollo de una fase estacionaria no polar ha proporcionado una selectividad única en la separación de los isómeros de PAH's en las muestras. También es importante el papel que juega la temperatura, ya que en HPLC se trabaja prácticamente siempre a temperatura ambiente y compuestos que sean termolábiles se podrán analizar mejor con HPLC que con GC. En esta técnica los elevados pesos moleculares no resultan un problema (Liu et al., 2007).

La cromatografía en fase inversa, utilizando C₁₈ como fase estacionaria, es el método más habitual para llevar a cabo la separación y determinación de los PAH's. El principal requisito es que los compuestos se solubilicen en los disolventes utilizados como fase móvil.

Los sistemas de detección más habituales para llevar a cabo la determinación de los PAH's son, sin duda, fluorescencia y UV. Se trata de detectores no destructivos, por lo que existe la posibilidad de colocarlos en serie, y llevar a cabo la determinación mediante dos vías, en una única inyección.

Los detectores de fluorescencia se caracterizan tanto por su elevada selectividad (pocas son las moléculas que exhiben fluorescencia, aunque el número aumenta por formación de derivados fluorescentes pre- o post-columna) como por su gran sensibilidad, por lo que resultan muy útiles en el análisis de compuestos a niveles traza. Por su parte los espectros UV ofrecen información muy útil a la hora de confirmar identidades.

4.4.2 NPAH's

La mayor ventaja de la GC es el alto grado de eficiencia en las separaciones, lo que permite la separación de un gran número de compuestos. Además la combinación con detectores de MS proporciona una poderosa herramienta para la identificación individual de compuestos. Las limitaciones de esta técnica vienen determinadas por la baja volatilidad y la inestabilidad de ciertos compuestos. Por ejemplo, se han determinado descomposiciones parciales de los NPAH's, (Albinet et al., 2007; Cvacka et al., 1998) no solo en el inyector, sino también en la columna y en la interfase GC-MS. Este efecto hace que la identificación de distintos isómeros sea bastante complicada, especialmente en muestras medioambientales donde los niveles son muy bajos.

Este problema se resuelve mediante el empleo de HPLC, ya que las temperaturas empleadas generalmente no superan la temperatura ambiente. Esta técnica es apta para la separación tanto de moléculas pequeñas, como moléculas con alto peso molecular, moléculas volátiles e inestables (Cvacka et al., 1998; Liu et al., 2007).

Existen gran variedad de detectores, para GC los más comunes son de ionización de llama (FID), detector de masas (MS), espectrómetro de infrarrojos con transformada de Fourier (FT-IR). En HPLC los detectores que se pueden emplear son espectrofotométricos (UV), fluorimétricos (Fl) y de espectrometría de masas (MS).

La determinación de los NPAH's por GC o por HPLC suele llevar implícito un paso previo de derivatización.

En el caso de GC este paso puede ser necesario para aumentar la volatilidad de los compuestos o para formar derivados detectables como cuando se emplea el detector de captura electrónica (ECD). Un ejemplo de derivatización es una reducción con $\text{NaBH}_4/\text{CuCl}_2$ para convertir los NPHA's en derivados amino APHA's, seguida de otra reacción con anhídrido heptafluorobutírico (HFBA) (Xu and Lee, 2000, 2001).

Cuando en GC se emplean detectores de masas no es necesario este paso de derivatización. El grupo nitro- forma más fácilmente aniones que cationes para la detección de masas con ionización química. (Bezabeh, 2003) realizaron una comparación entre, impacto electrónico (IE) e ionización química de ión negativo (NICI) y obtuvieron mejores resultados con la segunda. En la actualidad, buena parte de los trabajos realizados para la determinación de nitro-derivados incluyen la determinación analítica mediante CG con detector selectivo de masas operando en modo de ionización química (Albinet et al., 2008a, b; Dimashki et al., 2000; Reisen and Arey, 2005).

La GC también se ha probado con otros detectores como el de ionización de llama (FID) y el detector nitrógeno-fósforo (NPD) (Galceran and Moyano, 1994; Librando and Fazzino, 1993)

En caso del HPLC con detección por fluorescencia siempre es necesaria una etapa previa de reducción de los nitro-derivados a amino-derivados (APAH's). Esto es debido a que los NPAH's poseen una baja o casi nula fluorescencia cuando se les irradia con luz UV, por lo que convertirlos en sustancias que posean fluorescencia como las APHA's es requisito imprescindible para su cuantificación. El grupo amino que se forma después de la reducción del grupo nitro es fuertemente fluorescente lo que confiere a la técnica de fluorescencia una gran sensibilidad (Cvacka et al., 1998; Kuo et al., 2003).

Estas reacciones de reducción pueden ocurrir antes de inyectar los compuestos en el cromatógrafo, denominadas como "off-line", con reductores como $\text{NaBH}_4/\text{CuCl}_2$ (Xu and Lee, 2000, 2001), NaSH (Kamiura et al., 1991; Tang et al., 2005; Tang et al., 2002).

Existen también las reducciones denominadas “on-line”, que necesitan instrumentación más sofisticada mediante acoplamiento de columnas de reducción ubicadas antes o después de la columna del HPLC (Delhomme et al., 2007; Ohno et al., 2009). Algunos ejemplos son, la reducción por vía electroquímica (Jin and Rappaport, 1983; Kuo et al., 2003) o bien por quimioluminiscencia (Kakimoto et al., 2001; Tang et al., 2005).

4.4.3 OHPAH's

Diversos investigadores han tratado de determinar los OHPAH's en el material particulado mediante cromatografía de gases (GC) con detectores de espectrometría de masas (MS) (Galceran et al., 1995; Galceran et al., 2005; Mattarozzi et al., 2009; Romanoff et al., 2006; Wang et al., 2007) y de captura electrónica (ECD)(Galceran et al., 1995).

La cromatografía de gases requiere derivatización de los OHPAH's para convertirlos en compuestos volátiles (Mattarozzi et al., 2009; Romanoff et al., 2006). Esta derivatización produce complicaciones en el método analítico, ya que es susceptible de contaminación y pérdida de los analitos.

La HPLC-ECD es una técnica relativamente simple para llevar a cabo la determinación de estos compuestos, pero la sensibilidad del método no es suficiente para determinar los niveles traza de los OH-PAH's en el material particulado (Galceran and Moyano, 1995). El acoplamiento HPLC-Fl suele ser muy sensible y selectivo, y generalmente no requieren una fase de derivatización previa, haciendo rápida esta técnica ciertamente simple (Jongeneelen et al., 1985; Kishikawa et al., 2004). Esta técnica es aplicada básicamente para la determinación de este tipo de compuestos en muestras de orina (Jongeneelen, 2001; Rossella et al., 2009; Zhou et al., 2009), sin embargo, es raramente aplicada en la determinación en muestras de aire ambiente.

4.5 REVISIÓN DE LOS MÉTODOS ANALÍTICOS EMPLEADOS PARA LA DETERMINACIÓN DE PAH's Y SUS DERIVADOS EN LA ACTUALIDAD

La agencia de protección medioambiental (EPA) establece diferentes métodos para la determinación de PAH's en matrices medioambientales (EPA, 1984). También existen métodos estandarizados (ISO) en los que viene especificados la forma de muestrear, extraer y analizar.

Una revisión sobre los desarrollos más recientes, en torno a los últimos diez años, resalta los numerosos estudios realizados sobre la caracterización de PAH's en aire ambiente. Sin embargo, en el caso de nitroderivados, éstos decrecen comparativamente y es muy escaso el número en cuanto a la caracterización en aire ambiente de hidroxidrivados (Tablas 1.10-1.12). Así, en relación a los métodos analíticos que vienen aplicándose con más frecuencia para la determinación de PAH's, se incluyen la extracción por ultrasonidos y con disolventes acelerada para la etapa de tratamiento de las muestras, y la cromatografía líquida con detector de fluorescencia y cromatografía de gases con detector selectivo de masas para la etapa de cuantificación.

Tabla 1.10. Métodos analíticos empleados para la determinación de PAH's en aire

| Referencia | Fase analizada | Técnica extracción | Técnica determinación |
|--------------------------------|------------------|--------------------|-----------------------|
| (Albinet et al., 2007) | Particula/Vapor | ASE | HPLC/FI |
| (Ravindra et al., 2006) | Particula/Vapor | ASE | HPLC/FI |
| (Okuda et al., 2006) | Mat. particulado | ASE | HPLC/FI |
| (Saarnio et al., 2008) | Mat. particulado | USE | GC/MS |
| (Vera Castellano et al., 2003) | Mat. particulado | USE | GC/MS |
| (Rehwagen et al., 2005) | Mat. particulado | ASE | HPLC/UV/FI |
| (Mantis et al., 2005) | Mat. particulado | USE | HPLC/FI |
| (Halsall et al., 2008) | Particula/Vapor | SX | HPLC/FI |
| (Li et al., 2009) | Mat. particulado | ASE | GC/MS |
| (Wang et al., 2007) | Mat. particulado | USE | GC/MS |

En cambio, la bibliografía más reciente sobre la determinación de nitro derivados policíclicos en aire ambiente indica principalmente la aplicación de técnicas de extracción por ultrasonidos y Soxhlet para el tratamiento de las muestras de aire, así como un auge en la utilización de las técnicas cromatográficas de líquidos con detección por fluorescencia en la etapa de cuantificación de los derivados. Estos métodos suelen caracterizarse por la necesidad de derivatización de los nitrocompuestos, etapas laboriosas o sofisticadas en relación a la instrumentación utilizada con columnas de reducción acopladas.

Tabla 1.11. Métodos analíticos empleados para la determinación de NPAH's en aire

| Referencia | Fase analizada | Técnica extracción | Técnica determinación |
|-------------------------------|--------------------------|--------------------|--|
| (Albinet et al., 2008b) | Particulada/vapor | ASE | GC/MS |
| (Ohno et al., 2009) | Particulada | USE | HLC-red. on-line columnas de Pt/Rh-Fl |
| (Kakimoto et al., 2001) | Particulada | USE | HPLC-Quimioluminiscencia |
| (Delhomme et al., 2007) | Particulada | SX | HPLC-red. on-line. Columnas reductoras pre o post - columna analítica. 5%Pt-Al ₂ O ₃ , Zn-Al ₂ O ₃ -Fl |
| (Portet-Koltalo et al., 2008) | Materiales de referencia | MAE | GC-MS |
| (Reisen and Arey, 2005) | Particulada | SX | GC-MS |
| (Tang et al., 2005) | Particulada | USE | HPLC- red. con NaHS- Quimioluminiscencia. |

Finalmente, se han conseguido recopilar escasos datos bibliográficos en relación al análisis de compuestos aromáticos policíclicos hidroxilados en muestras de aire ambiente, según se recoge en la Tabla 1.12. Como puede apreciarse, como técnica de extracción se utiliza básicamente la de ultrasonidos, y en cuanto a la cuantificación, se realiza principalmente mediante cromatografía de gases con detector selectivo de masas y cromatografía de líquidos con detector por fluorescencia.

Tabla 1.12. Métodos analíticos empleados para la determinación de OHPAH's en aire

| Referencia | Técnica de extracción | Técnica determinación |
|-----------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| (Galceran and Moyano, 1994, 1995) | USE | HPLC-ED |
| (Galceran et al., 1995) | USE | GC-MS GC-ECD |
| (Kishikawa et al., 2004) | USE | HPLC-FI |
| (Wang et al., 2007) | USE | GC-MS |

4.6 INTRODUCCIÓN AL CÁLCULO DE INCERTIDUMBRES

El método analítico ideal debe ser capaz de cuantificar contaminantes de manera simple y económica, proporcionando datos fiables incluso a niveles traza. Para ello, es necesario conocer y evaluar en detalle los protocolos analíticos que garanticen y proporcionen buenos resultados de análisis. En este sentido, la estimación de incertidumbres asociadas a las etapas críticas del método es importante para proporcionar fiabilidad de resultados. Este aspecto es fundamental cuando de la calidad de los resultados analíticos dependen las conclusiones finales en proyectos de caracterización y control medioambiental, normalmente realizados con larga duración.

La incertidumbre de medidas incluye algunos componentes que pueden evaluarse a partir de la distribución estadística de los resultados de series de medidas y pueden ser caracterizados por desviaciones típicas, a los que se denominan incertidumbres de tipo A. Otros componentes, que también pueden ser caracterizados por desviaciones típicas, son evaluados a partir de distribuciones de probabilidad basados en la experiencia u otra información y se denominan incertidumbres de tipo B. El procedimiento de cálculo se inicia con el establecimiento de las posibles fuentes que originan las incertidumbres (García, 2000).

En el caso de un método cromatográfico, estas fuentes se producen, entre otras causas, por una incompleta extracción y purificación del analito, por efectos de la matriz e interferencias, y por el nivel de resolución del equipo o posibles variaciones aleatorias. Una vez establecidas las fuentes, la estimación de la incertidumbre global se realiza mediante el cálculo de la contribución de cada fuente, esto es, de cada componente de incertidumbre.

Cuando un componente de incertidumbre se expresa como desviación típica, entonces se conoce como incertidumbre típica y se denota como $u(y)$. Si existe correlación entre componentes, es decir, que no son totalmente independientes, debe tenerse en cuenta la covarianza para determinarla.

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i) \dots$$

La incertidumbre global o incertidumbre típica combinada $u_c(y)$ es una desviación típica igual a la raíz cuadrada de la varianza total obtenida por combinación de todas la varianzas y covarianzas, y se evalúa mediante la ley de propagación de incertidumbres.

Las incertidumbres de tipo A, que son las más comunes y las que se han estudiado en este trabajo, se calculan mediante el análisis estadístico de una serie de observaciones. Así, la incertidumbre típica $u(\bar{x})$ asociada al valor estimado \bar{x} , es la desviación típica experimental de la medida.

$$u_{(\bar{x})} = s_{(\bar{x})} = \frac{s_{(x)}}{\sqrt{n}}$$

Donde \bar{x} es la media aritmética o valor promedio de un número de observaciones, y s es la desviación típica experimental que caracteriza la dispersión de x frente \bar{x} .

Así, para una cantidad determinada a partir de n observaciones independientes repetidas, la incertidumbre típica $u_{(x_i)}$ del valor promedio estimado es la desviación típica experimental de dicha medida. En el caso en que $n < 10$, se corrige el valor de dicha desviación de la medida multiplicando por un factor w que se indica a continuación.

Tabla 1.13. Factores de corrección aplicables sobre la desviación típica cuando $n < 10$.

| nº valores medidos | w |
|--------------------|-----|
| 2 | 7.0 |
| 3 | 2.3 |
| 4 | 1.7 |
| 5 | 1.4 |
| 6 | 1.3 |
| 7 | 1.3 |
| 8 | 1.2 |
| 9 | 1.2 |

Estos valores de corrección son los que se usan de manera más generalizada y corresponden a un nivel de confianza del 95%, para el caso de una distribución normal (Gaussiana).

5. REVISION BIBLIOGRAFICA DE LAS CONCENTRACIONES DE PAH's Y DERIVADOS ENCONTRADAS EN AIRE AMBIENTE EN ESPAÑA

La comparación de valores totales suele implicar que se cometan errores por incluir diferente número de compuestos y tipo, variabilidad estacional y número total de muestreo. Sin embargo, es inevitable su uso si se requiere de algún modo establecer ciertas comparaciones en el orden de concentraciones.

En relación a los niveles encontrados de los compuestos de interés en áreas nacionales, los PAHs han sido extensamente estudiados en aire ambiente en distintas zonas de España. Una recopilación de los datos mencionados se incluyen en la Tabla 1.14.

Tabla 1.14. Recopilación de datos en distintas ciudades españolas

| Lugar, año muestreo | Niveles concentración | | | | | Referencia |
|--------------------------------------|--|----------|-----------|--------|-------|--------------------------------|
| Barcelona, 1991 | 22-400 ng.m ⁻³ | | | | | (Mastral et al., 2003) |
| Barcelona, 1993 | verano 10-32 ng.m ⁻³ ; invierno 240-310 ng.m ⁻³ | | | | | (Mastral et al., 2003) |
| Mallorca, 1993 | 200-410 pg.m ⁻³ | | | | | (Mastral et al., 2003) |
| Zaragoza, 1999-2001 | 9.5-12.7 ng.m ⁻³ | | | | | (Mastral et al., 2003) |
| Madrid, 1993 | Invierno- concentración total de 13 PAH's:4.2-48.2 ng.m ⁻³ | | | | | (Mastral et al., 2003) |
| Las Palmas de Gran Canaria 1999-2000 | PAH's | Invierno | Primavera | Verano | Otoño | (Vera Castellano et al., 2003) |
| | Fluoreno | 0,31 | 0,17 | 0,13 | 0,22 | |
| | Fenantreno | 0,24 | 0,15 | 0,17 | 0,27 | |
| | Antraceno | 0,07 | 0,01 | 0,08 | 0,03 | |
| | Pireno | 0,36 | 0,27 | 0,27 | 0,62 | |
| | Criseno | 0,71 | 0,23 | 0,54 | 1,06 | |
| | Fluoranteno | 1,08 | 0,94 | 0,95 | 1,54 | |
| | BaA | 0,58 | 0,36 | 0,35 | 0,54 | |
| | B(b + k)F | 2,47 | 1,51 | 1,73 | 3,09 | |
| | BaP | 0,32 | 0,16 | 0,28 | 0,61 | |
| | I(c,d)P | 1,42 | 0,24 | 0,79 | 0,86 | |
| | B(ghi)P | 1,65 | 0,54 | 1,40 | 1,79 | |
| | SUMATORIO | 9,18 | 4,56 | 6,69 | 10,63 | |
| Barcelona 2003. | primavera PAH's-PM ₁₀ 5.18 ng.m ⁻³ PAH's-PM _{10-2.5} 2.26 ng.m ⁻³ | | | | | (Saarnio et al., 2008) |

| | | | | | |
|-------------------------------|---|----------------|--------------------|--------|-----------------------|
| | PAH's-PM _{2.5-0.2} 2.74 ng.m ⁻³ | | | | |
| Zaragoza. | | PAH's | 2003-2004 | | (Callen et al., 2009) |
| | | Fenantreno | 2,30 | | |
| | | Antraceno | 0,46 | | |
| | | Fluoranteno | 1,06 | | |
| | | Pireno | 1,12 | | |
| | | Criseno | 0,41 | | |
| | | BaA | 0,33 | | |
| | | B(b)F | 0,47 | | |
| | | B(k)F | 0,13 | | |
| | | BaP | 0,29 | | |
| | | I(c,d)P | 1,08 | | |
| | B(ghi)P | 1,47 | | | |
| diferentes ciudades 2008-2009 | ng m ⁻³ | | | | (Callen et al., 2010) |
| | PAH's | Zaragoza | Teruel | Huesca | |
| | primavera | 2,3 | 1,1 | 0,1 | |
| | invierno | 30 | 37 | 19 | |
| | | [PAH's]medias | µg m-3 | | (Callén et al., 2011) |
| | | Zaragoza | 32,2-12,7 | | |
| | | Tarragona | 37,4 | | |
| | | Huelva | 37,5 | | |
| | | Alcobendas | 32,2 | | |
| | | Llodio | 31,7 | | |
| | | Islas Canarias | 44,4 | | |
| | | Madrid | 47,7 | | |
| | | L'Hospitalet | 49,8 | | |
| | | Barcelona | 46,2 | | |
| | | [PAH's]medias | µg.m ⁻³ | | |
| | | Prim + Ver | 34,6 | | |
| | | Otoñ+ Inv | 27,3 | | |

Sin embargo, para el caso de los hidroxí-derivados, la recopilación de datos de concentración medidos en el ámbito nacional ha sido muy escasa. Tan solo se han encontrado varias referencias (Galceran and Moyano, 1994, 1995; Galceran et al., 1995), donde los niveles encontrados para 5-hidroxí-Indeno, 2- hidroxí-9-fluorenona, 2-nitro-1-naftol, 2-hidroxí-1,4-naftoquinona fueron del orden de 5-189 pg.m⁻³.

En particular, no se ha encontrado ninguna referencia bibliográfica que aporte datos de caracterización medioambiental en aire a nivel nacional para los nitro- e hidroxí- derivados investigados en este trabajo. Dados los efectos ecotoxicológicos de

este tipo de compuestos sobre la biota, su cierta persistencia en la fracción particulada y su capacidad de bioacumulación, es de interés contribuir en la aportación de niveles de concentración que caractericen compuestos derivados de PAH's, considerados como intermedios, en este ámbito.

Debe señalarse que es la primera vez que se caracterizan de forma simultánea ciertos PAH's, NPAH's y OHPAH's en muestras de aire ambiente en España. Además, las medidas de estos compuestos durante un ciclo anual y sus variaciones estacionales, contribuye en gran medida a la caracterización ambiental. Todo ello unido a que se recopilan datos de parámetros meteorológicos tiene el principal objetivo del entendimiento de su comportamiento medioambiental en cuanto a procesos atmosféricos de formación y degradación.

6. INTRODUCCIÓN AL ESTUDIO QUIMIOMÉTRICO PARA LA CARACTERIZACIÓN MEDIOAMBIENTAL

La obtención de conclusiones objetivas a partir de un número elevado de datos, requiere un tratamiento que no esté sujeto a decisiones arbitrarias o personales sobre los resultados. En los estudios relacionados con el medioambiente se encuentran variaciones simultaneas de muchas variables con el tiempo y el espacio, imposibles de controlar sistemáticamente, en estos casos son necesarias las técnicas de análisis multivariante, las cuales permiten reducir el conjunto de datos, facilitando la interpretación del sistema en estudio (Hanrahan, 2008; Massart, 2003; Massart, 1997; Miller, 2005; Wehrens, 2011)

- Análisis de correlación entre variables

Es importante conocer las interrelaciones entre los congéneres de un mismo grupo, ya que pueden simplificar en gran medida el tratamiento del conjunto total de datos.

- Métodos de análisis multivariante

Se entiende como métodos de análisis multivariante no supervisados, aquellos que tienen como objetivo observar los datos, deducir su posible estructura y buscar un modelo al que se puedan ajustar.

Debido a las características de los estudios medioambientales, donde existen variaciones simultaneas de las diferentes variables con el tiempo y el espacio, las técnicas de análisis multivariante más utilizadas son los métodos no supervisados, como son el análisis factorial y el análisis clúster.

- a) Análisis en factores o análisis en componentes principales

Desde un punto de vista estrictamente matemático, el análisis en factores (que coincide con el análisis en componentes principales cuando se utiliza la matriz de correlación) tiene como objetivo explicar la estructura de la varianza-covarianza de la matriz de datos, a partir de unas pocas variables que son combinación lineal de las

originales. Como resultado de este análisis, se consigue reducir el número de variables de los datos originales, perdiendo la mínima cantidad de información contenida inicialmente en éstos y mejorando sustancialmente la visibilidad de las relaciones.

Desde un punto de vista práctico, para realizar un análisis factorial se requiere un cierto grado de colinealidad entre las variables. Entre todos los factores obtenidos, se escogerán únicamente los más representativos. Como norma general, serán aquellos que presenten un valor propio igual o superior a la unidad.

Dentro del análisis medioambiental, el análisis en factores se emplea con el fin de interpretar los factores matemáticos obtenidos y tratando de asignarles un significado físico real.

b) Análisis clúster

Los análisis de agrupaciones buscan poner de manifiesto la presencia y/o ausencia de agrupaciones entre las muestras, considerando una agrupación al conjunto de muestras que comparten una o más características comunes.

El análisis clúster es un tipo de análisis de agrupaciones, cuyo objetivo es agrupar las muestras y/o variables según su similitud. En primer lugar, el modelo matemático escogido debe definir la similitud entre las muestras, y en segundo lugar, definir un algoritmo de cálculo que indique cuándo y cómo debe realizarse la agrupación.

Como resultado, se obtiene un listado de las uniones entre las muestras, ordenado según la distancia a la que ocurre cada unión. El número final de grupos resultantes está fijado por el observador, siendo la interpretación de estas agrupaciones muy subjetiva, pudiendo variar entre un observador u otro. El dendrograma no es más que la representación, en dos dimensiones, de la información del listado de agrupaciones.

BIBLIOGRAFIA

Albinet, A., Leoz-Garziandia, E., Budzinski, H., Villenave, E., 2007. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), nitrated PAHs and oxygenated PAHs in ambient air of the Marseilles area (South of France): Concentrations and sources. *Science of The Total Environment* 384, 280-292.

Albinet, A., Leoz-Garziandia, E., Budzinski, H., Villenave, E., Jaffrezo, J.L., 2008a. Nitrated and oxygenated derivatives of polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of two French alpine valleys Part 2: Particle size distribution. *Atmospheric Environment* 42, 55-64.

Albinet, A., Leoz-Garziandia, E., Budzinski, H., Villenave, E., Jaffrezo, J.L., 2008b. Nitrated and oxygenated derivatives of polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of two French alpine valleys: Part 1: Concentrations, sources and gas/particle partitioning. *Atmospheric Environment* 42, 43-54.

Atkinson, R., Arey, J., 2003. Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review. *Atmospheric Environment* 37, 197-219.

Atkinson, R., Arey, J., Zielinska, B., Pitts Jr, J.N., Winer, A.M., 1987. Evidence for the transformation of polycyclic organic matter in the atmosphere. *Atmospheric Environment* (1967) 21, 2261-2262.

Atkinson, R., Pitts, J.N., Winer, A.M., 1983. Kinetics and mechanisms of selected atmospheric reactions involving nitrogenous species. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* 186, 60-ENVR.

ATSDR, 2009. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Case Studies in Environmental Medicine. Toxicity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR)

ATSDR, A.f.T.S.a.D.R., 1995. Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons. u.s. department of health and human services

Bezabeh, D.Z., Bamford, H. A., Schantz, M. M., Wise, S. A., 2003. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Diesel Particulate-Related Standard Reference materials by using Gas Chromatography/Mass Spectrometry with Negative Ion Chemical Ionization. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 375, 381 - 388.

Bjorseth A., R.T., 1985. Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Emission Sources and Recent Progress in Analytical Chemistry. Volume 2. Marcel Dekker. New York

Callén, M.S., de la Cruz, M.T., López, J.M., Mastral, A.M., 2011. PAH in airborne particulate matter.: Carcinogenic character of PM10 samples and assessment of the energy generation impact. Fuel Processing Technology 92, 176-182.

Callen, M.S., de la Cruz, M.T., Lopez, J.M., Navarro, M.V., Mastral, A.M., 2009. Comparison of receptor models for source apportionment of the PM10 in Zaragoza (Spain). Chemosphere 76, 1120-1129.

Callen, M.S., Lopez, J.M., Mastral, A.M., 2010. Characterization of PM10-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of Spanish urban and rural areas. Journal of Environmental Monitoring 13, 319-327.

Connell, D.W., 2005. Basic concepts of environmental chemistry. Taylor&Francis, Boca Raton etc.

Cvacka, J., Barek, J., Fogg, A.G., Moreira, J.C., Zima, J., 1998. High-performance liquid chromatography of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons. Analyst 123, 9R-18R.

Dabestani, R., Ivanov, I.N., 1999. A Compilation of Physical, Spectroscopic and Photophysical Properties of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Photochemistry and Photobiology 70, 10-34.

Delhomme, O., Herckes, P., Millet, M., 2007. Determination of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric aerosols using HPLC fluorescence with a post-column derivatisation technique. Analytical and Bioanalytical Chemistry 389, 1953-1959.

Dimashki, M., Harrad, S., Harrison, R.M., 2000. Measurements of nitro-PAH in the atmospheres of two cities. Atmospheric Environment 34, 2459-2469.

Dong, T.T.T., Lee, B.-K., 2009. Characteristics, toxicity, and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in road dust of Ulsan, Korea. Chemosphere 74, 1245-1253.

EC, 2001. European commission, Ambient Air Pollution by PAHs. Position paper, Office for official Publications of the europe communities, Luxemburg

EPA, 1984. Environmental Protection Agency. Health Effects Assessment for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). EPA-540/1-86-013. Chicago.

Fernandez, P., Carrera, G., Grimalt, J.O., Ventura, M., Camarero, L., Catalan, J., Nickus, U., Thies, H., Psenner, R., 2003. Factors governing the atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to remote areas. *Environ. Sci. Technol.* 37, 3261-3267.

Fidalgo-Used, N., Blanco-González, E., Sanz-Medel, A., 2007. Sample handling strategies for the determination of persistent trace organic contaminants from biota samples. *Analytica Chimica Acta* 590, 1-16.

Finlayson-Pitts, B.J., Pitts, J.J.N., 2000. *Airborne Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Derivatives: Atmospheric Chemistry and Toxicological Implications*, Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere. Academic Press, San Diego, pp. 436-546.

Finlayson, B.J., Pitts, J.N., 1976. Photochemistry of polluted troposphere. *Science* 192, 111-119.

FinlaysonPitts, B.J., Pitts, J.N., 1997. Tropospheric air pollution: Ozone, airborne toxics, polycyclic aromatic hydrocarbons, and particles. *Science* 276, 1045-1052.

Galceran, M.T., Moyano, E., 1994. High-performance liquid chromatography--mass spectrometry (pneumatically assisted electrospray) of hydroxy polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of Chromatography A* 683, 9-19.

Galceran, M.T., Moyano, E., 1995. Determination of hydroxy-substituted polycyclic aromatic hydrocarbons by high-performance liquid chromatography with electrochemical detection. *Journal of Chromatography A* 715, 41-48.

Galceran, M.T., Moyano, E., Poza, J.M., 1995. Pentafluorobenzyl derivatives for the gas chromatographic determination of hydroxy-polycyclic aromatic hydrocarbons in urban aerosols. *Journal of Chromatography A* 710, 139-147.

Galceran, M.T., Santos, F.J., Paul, W., Alan, T., Colin, P., 2005. *GAS CHROMATOGRAPHY | Environmental Applications*, Encyclopedia of Analytical Science. Elsevier, Oxford, pp. 129-139.

García, S., 2000. Estudio sobre la determinación de bifenilos policlorados (PCBs) en aire ambiente mediante cromatográfica de gases y caracterización anual en una zona semiurbana del area de Madrid. Tesis, UCM, Madrid.

Grimmer, G., Jacob, J., Dettbarn, G., Naujack, K.W., 1985. Determination of polycyclic aromatic-hydrocarbons, azaarenes, and thiaarenes emitted from coal-fired residential furnaces by gas-chromatography-mass-spectrometry. *Fresenius Zeitschrift Fur Analytische Chemie* 322, 595-602.

Halsall, C.J., Maher, B.A., Karloukovski, V.V., Shah, P., Watkins, S.J., 2008. A novel approach to investigating indoor/outdoor pollution links: Combined magnetic and PAH measurements. *Atmospheric Environment* 42, 8902-8909.

Hanrahan, G., 2008. *Environmental Chemometrics: Principles and Modern Applications*. CRC Press. NY. USA.

Haritash, A.K., Kaushik, C.P., 2009. Biodegradation aspects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): A review. *Journal of Hazardous Materials* 169, 1-15.

Harvey, R.G., 1997. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, New York. Wiley-VCH.

Hayakawa, K., 2009. Atmospheric Pollution and Its Countermeasure in East Asia from the Viewpoint of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Journal of Health Science* 55, 870-878.

Hayakawa, K., Tang, N., Akutsu, K., Murahashi, T., Kakimoto, H., Kizu, R., Toriba, A., 2002. Comparison of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulates collected in downtown and suburban Kanazawa, Japan. *Atmospheric Environment* 36, 5535-5541.

Henner, P., Schiavon, M., Morel, J.L., Lichtfouse, E., 1997. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) occurrence and remediation methods. *Analisis* 25, M56-M59.

Hirose, T., Morito, K., Kizu, R., Toriba, A., Hayakawa, K., Ogawa, S., Inoue, S., Muramatsu, M., Masamune, Y., 2001. Estrogenic/antiestrogenic activities of benzo[a]pyrene monohydroxy derivatives. *Journal of Health Science* 47, 552-558.

IARC, 1983. *Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk to Human*. Vol 32, Part 1, Chemical, Environmental and Experimental Data.

IARC, 2008. *Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk to Human: Air Pollution*, Part 1, vol 92, Some Non-Heterocyclic PAHs and related industrial exposures. . 92.

Jin, Z., Rappaport, S.M., 1983. Microbore liquid-chromatography with electrochemical detection for determination of nitro-substituted polynuclear aromatic-hydrocarbons in diesel soot. *Analytical Chemistry* 55, 1778-1781.

Jongeneelen, F.J., 2001. Benchmark guideline for urinary 1-hydroxypyrene as biomarker of occupational exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons. *Annals of Occupational Hygiene* 45, 3-13.

Jongeneelen, F.J., Anzion, R.B.M., Leijdekkers, C.M., Bos, R.P., Henderson, P.T., 1985. 1-Hydroxypyrene in human urine after exposure to coal tar and a coal tar derived product. *International Archives of Occupational and Environmental Health* 57, 47-55.

Jongeneelen, F.J., Anzion, R.B.M., Scheepers, P.T.J., Bos, R.P., Henderson, P.T., Nijenhuis, E.H., Veenstra, S.J., Brouns, R.M.E., Winkes, A., 1988a. 1-Hydroxypyrene in urine as a biological indicator of exposure to polycyclic aromatic-hydrocarbons in several work environments. *Annals of Occupational Hygiene* 32, 35-43.

Jongeneelen, F.J., Bos, R.P., Anzion, R.B.M., Theuws, J.L.G., Henderson, P.T., 1986. Biological monitoring of polycyclic aromatic-hydrocarbons - metabolites in urine. *Scandinavian Journal of Work Environment & Health* 12, 137-143.

Jongeneelen, F.J., Bos, R.P., Henderson, P.T., 1988b. Metabolites of polycyclic aromatic-hydrocarbons in urine of exposed workers. *Toxicological and Environmental Chemistry* 16, 295-307.

Kakimoto, H., Yokoe, H., Matsumoto, Y., Sakai, S., Kanoh, F., Murahashi, T., Akutsu, K., Toriba, A., Kizu, R., Hayakawa, K., 2001. Considerations of atmospheric behaviors of polycyclic aromatic hydrocarbons, nitropolycyclic aromatic hydrocarbons and inorganic pollutants based on their interrelationships. *Journal of Health Science* 47, 385-393.

Kamiura, T., Kawaraya, T., Tanaka, M., Nakadoi, T., 1991. Determination of 3-nitrofluoranthene and 1-nitropyrene in suspended particulate matter by liquid chromatography with fluorescence detection. *Analytica Chimica Acta* 254, 27-31.

Khan, Z., Troquet, J., Vachelard, C., 2005. Sample preparation and analytical techniques for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil. *Int. J. Environ. Sci. Tech.* 2, 275-286.

Kishikawa, N., Morita, S., Wada, M., Ohba, Y., Nakashima, K., Kuroda, N., 2004. Determination of hydroxylated polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulates by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection. *Anal. Sci.* 20, 129-132.

Koss G, T.I., 1999. *Toxicology. Hydrocarbons*, Toxicology. San Diego: Academic Press. p. 603-44.

Kuo, C.-T., Chen, H.-W., Lin, S.-T., 2003. Trace determination of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons using liquid chromatography with on-line electrochemical reduction and fluorescence detection. *Analytica Chimica Acta* 482, 219-228.

- Lao, R.C., Thomas, R.S., Oja, H., Dubois, L., 1973. Application of a gas chromatograph-mass spectrometer-data processor combination to the analysis of the polycyclic aromatic hydrocarbon content of airborne pollutants. *Analytical Chemistry* 45, 908-915.
- Lee, M.L., Novotny, M., Bartle, K.D., 1976. Gas chromatography/mass spectrometric and nuclear magnetic resonance determination of polynuclear aromatic hydrocarbons in airborne particulates. *Analytical Chemistry* 48, 1566-1572.
- Li, Z., Sjodin, A., Porter, E.N., Patterson Jr, D.G., Needham, L.L., Lee, S., Russell, A.G., Mulholland, J.A., 2009. Characterization of PM_{2.5}-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in Atlanta. *Atmospheric Environment* 43, 1043-1050.
- Librando, V., Fazzino, S.D., 1993. Quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons and their nitro derivatives in atmospheric particulate matter of Augusta city. *Chemosphere* 27, 1649-1656.
- Liu, L.-b., Liu, Y., Lin, J.-m., Tang, N., Hayakawa, K., Maeda, T., 2007. Development of analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in airborne particulates: A review. *Journal of Environmental Sciences* 19, 1-11.
- Mallakin, A., Dixon, D.G., Greenberg, B.M., 2000. Pathway of anthracene modification under simulated solar radiation. *Chemosphere* 40, 1435-1441.
- Mantis, J., Chaloulakou, A., Samara, C., 2005. PM₁₀-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Greater Area of Athens, Greece. *Chemosphere* 59, 593-604.
- Massart, D.L., Vandeginste, B.M.G., Deming, S.N., Michotte, Y., Kaufmann, L. , 2003. *Chemometrics: A Textbook*. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands. .
- Massart, D.L.V., B.M.G., Buydens, L.M.C. , 1997. *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics*. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands.
- Mastral, A.M., Callén, M.S., López, J.M., Murillo, R., García, T., Navarro, M.V., 2003. Critical review on atmospheric PAH. Assessment of reported data in the Mediterranean basin. *Fuel Processing Technology* 80, 183-193.
- Mattarozzi, M., Musci, M., Careri, M., Mangia, A., Fustinoni, S., Campo, L., Bianchi, F., 2009. A novel headspace solid-phase microextraction method using in situ derivatization and a diethoxydiphenylsilane fibre for the gas chromatography-mass spectrometry determination of urinary hydroxy polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of Chromatography A* 1216, 5634-5639.

Miet, K., Budzinski, H., Villenave, E., 2009a. Heterogeneous reactions of OH radicals with particulate-pyrene and 1-nitropyrene of atmospheric interest. *Polycyclic Aromatic Compounds* 29, 267-281.

Miet, K., Le Menach, K., Flaud, P.M., Budzinski, H., Villenave, E., 2009b. Heterogeneous reactions of ozone with pyrene, 1-hydroxypyrene and 1-nitropyrene adsorbed on particles. *Atmospheric Environment* 43, 3699-3707.

Miet, K., Le Menach, K., Flaud, P.M., Budzinski, H., Villenave, E., 2009c. Heterogeneous reactivity of pyrene and 1-nitropyrene with NO₂: Kinetics, product yields and mechanism. *Atmospheric Environment* 43, 837-843.

Miller, J.N., Miller, J.C., , 2005. *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*. . Pearson Education Limited, Essex, England.

Neff, J.M., 1979. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment*. . Applied Science Publisher LTD London.

Neilson, A.H., 2000. *Organic Chemicals: An Environmental Perspective*. Lewis Publisher, Boca ratón, New York 2000.

Ohkouchi, N., Kawamura, K., Kawahata, H., 1999. Distributions of three- to seven-ring polynuclear aromatic hydrocarbons on the deep sea floor in the central Pacific. *Environ. Sci. Technol.* 33, 3086-3090.

Ohno, T., Toriba, A., Kameda, T., Tang, N., Hayakawa, K., 2009. Determination of 1-nitropyrene in low volume ambient air samples by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection. *Journal of Chromatography A* 1216, 4625-4628.

Okuda, T., Naoi, D., Tenmoku, M., Tanaka, S., He, K., Ma, Y., Yang, F., Lei, Y., Jia, Y., Zhang, D., 2006. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the aerosol in Beijing, China, measured by aminopropylsilane chemically-bonded stationary-phase column chromatography and HPLC/fluorescence detection. *Chemosphere* 65, 427-435.

Oukebdane, K., Portet-Koltalo, F., Machour, N., Dionnet, F., Desbène, P.L., 2010. Comparison of hot Soxhlet and accelerated solvent extractions with microwave and supercritical fluid extractions for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitrated derivatives strongly adsorbed on soot collected inside a diesel particulate filter. *Talanta* 82, 227-236.

Peltonen, K., Kuljukka, T., 1995. Air sampling and analysis of polycyclic aromatic-hydrocarbons. *Journal of Chromatography A* 710, 93-108.

Portet-Koltalo, F., Oukebdane, K., Dionnet, F., Desbene, P.L., 2008. Optimisation of the extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons and their nitrated derivatives from diesel particulate matter using microwave-assisted extraction. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 390, 389-398.

Pott, P., 1775. Chirurgical observations relative to the cataract the polypus of the nose, the cancer of the scrotum, the different kinds of ruptures, and the mortification of the toes and feet. Hawkes, Clarke and Collind, London.

Prevedouros, K., Brorstrom-Lunden, E., Halsall, C.J., Jones, K.C., Lee, R.G.M., Sweetman, A.J., 2004. Seasonal and long-term trends in atmospheric PAH concentrations: Evidence and implications. *Environmental Pollution* 128, 17-27.

Pufulete, M., Battershill, J., Boobis, A., Fielder, R., 2004. Approaches to carcinogenic risk assessment for polycyclic aromatic hydrocarbons: a UK perspective. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 40, 54-66.

Ras, M.R., Borrull, F., Marce, R.M., 2009. Pressurised liquid extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from gas and particulate phases of atmospheric samples. *Journal of Separation Science* 32, 1051-1059.

Ravindra, K., Bencs, L., Wauters, E., de Hoog, J., Deutsch, F., Roekens, E., Bleux, N., Berghmans, P., Van Grieken, R., 2006. Seasonal and site-specific variation in vapour and aerosol phase PAHs over Flanders (Belgium) and their relation with anthropogenic activities. *Atmospheric Environment* 40, 771-785.

Ravindra, K., Sokhi, R., Van Grieken, R., 2008a. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment* 42, 2895-2921.

Ravindra, K., Wauters, E., Van Grieken, R., 2008b. Variation in particulate PAHs levels and their relation with the transboundary movement of the air masses. *Science of The Total Environment* 396, 100-110.

Rehwagen, M., Müller, A., Massolo, L., Herbarth, O., Ronco, A., 2005. Polycyclic aromatic hydrocarbons associated with particles in ambient air from urban and industrial areas. *Science of The Total Environment* 348, 199-210.

Reisen, F., Arey, J., 2005. Atmospheric reactions influence seasonal PAH and nitro-PAH concentrations in the Los Angeles basin. *Environ. Sci. Technol.* 39, 64-73.

Ridgway, K., Lalljie, S.P.D., Smith, R.M., 2007. Sample preparation techniques for the determination of trace residues and contaminants in foods. *Journal of Chromatography A* 1153, 36-53.

RoC, 2009. National Toxicology Program (NTP): Report on Carcinogens. U. S. Department of Health and Human services, Public Health service. National Toxicology Program (NTP).

Romanik, G., Gilgenast, E., Przyjazny, A., Kamiński, M., 2007. Techniques of preparing plant material for chromatographic separation and analysis. *Journal of Biochemical and Biophysical Methods* 70, 253-261.

Romanoff, L.C., Li, Z., Young, K.J., Blakely, N.C., Patterson, D.G., Sandau, C.D., 2006. Automated solid-phase extraction method for measuring urinary polycyclic aromatic hydrocarbon metabolites in human biomonitoring using isotope-dilution gas chromatography high-resolution mass spectrometry. *J. Chromatogr. B* 835, 47-54.

Rossella, F., Campo, L., Pavanello, S., Kapka, L., Siwinska, E., Fustinoni, S., 2009. Urinary polycyclic aromatic hydrocarbons and monohydroxy metabolites as biomarkers of exposure in coke oven workers. *Occupational and Environmental Medicine* 66, 509-516.

Saarnio, K., Sillanpää, M., Hillamo, R., Sandell, E., Pennanen, A.S., Salonen, R.O., 2008. Polycyclic aromatic hydrocarbons in size-segregated particulate matter from six urban sites in Europe. *Atmospheric Environment* 42, 9087-9097.

Srogi, K., 2007. Monitoring of environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review. *Environmental Chemistry Letters* 5, 169-195.

Tang, N., Hattori, T., Taga, R., Igarashi, K., Yang, X., Tamura, K., Kakimoto, H., Mishukov, V.F., Toriba, A., Kizu, R., Hayakawa, K., 2005. Polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in urban air particulates and their relationship to emission sources in the Pan-Japan Sea countries. *Atmospheric Environment* 39, 5817-5826.

Tang, N., Tabata, M., Mishukov, V.F., Sergineko, V., Toriba, A., Kizu, R., Hayakawa, K., 2002. Comparison of atmospheric nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in Vladivostok, Kanazawa and Toyama. *Journal of Health Science* 48, 30-36.

Tran, D.Q., Ide, C.F., McLachlan, J.A., Arnold, S.F., 1996. The anti-estrogenic activity of selected polynuclear aromatic hydrocarbons in yeast expressing human estrogen receptor. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 229, 102-108.

UE, 1996. Union Europea. Directiva 96/62/CE del Consejo, de 27 de septiembre de 1996, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente. Union Europea. Directiva 96/62/CE del Consejo.

UE, 2004. Union europea. Directiva 2004/107/CE del parlamento europeo y del consejo de 15 de diciembre de 2004 relativa al arsénico, el cadmio, el mercurio, el níquel y los hidrocarburos aromáticos policíclicos en el aire ambiente. Union europea. Directiva 2004/107/CE.

Umbuzeiro, G.A., Franco, A., Martins, M.H., Kummrow, F., Carvalho, L., Schmeiser, H.H., Leykauf, J., Stiborova, M., Claxton, L.D., 2008. Mutagenicity and DNA adduct formation of PAH, nitro-PAH, and oxy-PAH fractions of atmospheric particulate matter from Sao Paulo, Brazil. *Mutation Research-Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis* 652, 72-80.

Vera Castellano, A., López Cancio, J., Santana Alemán, P., Santana Rodríguez, J., 2003. Polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air particles in the city of Las Palmas de Gran Canaria. *Environment International* 29, 475-480.

Vione, D., Barra, S., De Gennaro, G., De Rienzo, M., Gilardoni, S., Perrone, M.G., Pozzoli, L., 2004. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere: monitoring, sources, sinks and fate. II: Sinks and fate. *Annali Di Chimica* 94, 257-268.

Vo-Dinh, T., Fetzer, J., Campiglia, A.D., 1998. Monitoring and characterization of polyaromatic compounds in the environment. *Talanta* 47, 943-969.

Wang, G., Kawamura, K., Zhao, X., Li, Q., Dai, Z., Niu, H., 2007. Identification, abundance and seasonal variation of anthropogenic organic aerosols from a mega-city in China. *Atmospheric Environment* 41, 407-416.

Wang, L., Atkinson, R., Arey, J., 2010. Comparison of Alkylnitronaphthalenes Formed in NO₃ and OH Radical-Initiated Chamber Reactions with those Observed in Ambient Air. *Environ. Sci. Technol.* 44, 2981-2987.

Wehrens, R., 2011. *Multivariate Data Analysis in the Natural Sciences and Life Sciences*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

Wenger, D., Gerecke, A.C., Heeb, N.V., Hueglin, C., Seiler, C., Haag, R., Naegeli, H., Zenobi, R., 2009. Aryl hydrocarbon receptor-mediated activity of atmospheric particulate matter from an urban and a rural site in Switzerland. *Atmospheric Environment* 43, 3556-3562.

WHO, World Health Organization, 1998. Environmental health criteria for selected non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons. International Programme on Chemical Safety, Geneva.

WHO, World Health Organization, 2003. Selected nitro- and nitro oxy- polycyclic aromatic hydrocarbons. Environmental Health Criteria 229.

Williams, P.T., Besler, S., 1994. Polycyclic aromatic hydrocarbons in waste derived pyrolytic oils. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 30, 17-33.

Xu, J.H., Lee, F.S.C., 2000. Quantification of nitrated polynuclear aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate matter. *Analytica Chimica Acta* 416, 111-115.

Xu, J.H., Lee, F.S.C., 2001. Analysis of nitrated polynuclear aromatic hydrocarbons. *Chemosphere* 42, 245-250.

Xu, X., Zhang, J.F., Zhang, L., Liu, W.L., Weisel, C.P., 2004. Selective detection of monohydroxy metabolites of polycyclic aromatic hydrocarbons in urine using liquid chromatography/triple quadrupole tandem mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 18, 2299-2308.

Zhang, Y., Yang, B., Gan, J., Liu, C., Shu, X., Shu, J., 2011. Nitration of particle-associated PAHs and their derivatives (nitro-, oxy-, and hydroxy-PAHs) with NO₃ radicals. *Atmospheric Environment* 45, 2515-2521.

Zhou, J., Zhang, X.L., Yu, Z.Q., Wu, M.H., Yang, Z.J., Sheng, G.Y., Fu, J.M., 2009. Characteristics of Urinary Monohydroxy Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Metabolites (OH-PAHs) in Pregnant Women, in: Li, S.C., Wang, Y.J., Cao, F.X., Huang, P., Zhang, Y. (Eds.), *Progress in Environmental Science and Technology*, Vol II, Pts a and B, pp. 2384-2389.

CAPÍTULO 2. EXPERIMENTAL

| | |
|--|-----------|
| CAPITULO 2. EXPERIMENTAL | 75 |
| 1. PATRONES, REACTIVOS Y DISOLVENTES | 75 |
| 1.1 PATRONES COMERCIALES | 75 |
| 1.2 REACTIVOS, GASES Y DISOLVENTES | 76 |
| 2. INSTRUMENTACIÓN Y MATERIAL..... | 78 |
| 2.1 MATERIAL VOLUMÉTRICO..... | 78 |
| 2.2 MATERIAL DIVERSO | 78 |
| 2.3 MATERIAL DE MUESTREO | 79 |
| 2.4 EQUIPOS DE MUESTREO | 79 |
| 2.5 EQUIPOS AUXILIARES | 80 |
| 2.6 EQUIPO CROMATOGRÁFICO | 80 |
| 3. PROCEDIMIENTOS DE LIMPIEZA Y ACONDICIONAMIENTO | 82 |
| 3.1 LIMPIEZA Y ACONDICIONAMIENTO DEL MATERIAL ANALITICO | 82 |
| 3.2 LIMPIEZA Y ACONDICIONAMIENTO DEL MATERIAL DE MUESTREO | 82 |
| 4. PREPARACIÓN DE LAS DISOLUCIONES ESTANDAR DE LOS ANALITOS DE INTERÉS..... | 84 |
| 5. MUESTRAS ESTUDIADAS..... | 85 |
| 5.1 MUESTREO | 85 |
| 5.1.1 Plan de muestreo | 85 |
| 5.1.2 Parámetros medioambientales | 86 |
| 5.1.3 Análisis gravimétrico | 87 |
| 6. TRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS..... | 89 |
| 6.1 ETAPA DE EXTRACCIÓN | 89 |
| 6.1.1 Filtros de fibra de vidrio | 89 |
| 6.1.2 Cartuchos de espuma de poliuretano (PUF's) | 90 |

| | |
|---|-----------|
| 6.2 PURIFICACIÓN O “CLEAN-UP” DEL EXTRACTO..... | 91 |
| 6.3 DERIVATIZACIÓN DE LOS NPAH's | 92 |
| 6.3.2 Derivatización con NaSH | 93 |
| 7. ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO Y CONTROL DE CALIDAD..... | 95 |
| 7.1 CONDICIONES DE OPERACIÓN | 95 |
| 7.1.1 PAH's | 95 |
| 7.1.2 NPAH's | 96 |
| 7.1.3 OHPAH's | 96 |
| BIBLIOGRAFÍA..... | 97 |

CAPÍTULO 2. EXPERIMENTAL

En este capítulo se incluyen los medios experimentales empleados para llevar a cabo los distintos trabajos de investigación recogidos en la memoria. De manera general, se describen los reactivos y el material utilizado, además de los protocolos de limpieza y acondicionamiento de ciertos materiales y reactivos. Se indica también la preparación de las disoluciones de trabajo, así como la recogida de las muestras y el modo en que se han realizado las adiciones de los analitos sobre las mismas. Finalmente, se incluyen los estudios realizados para la optimización de los métodos cromatográficos aplicados, así como aquellos en los que se aportan parámetros de calidad como límites de detección y validación de los métodos empleados.

1. PATRONES, REACTIVOS Y DISOLVENTES

1.1 PATRONES COMERCIALES

Patrón de PAH's

PAH- MIX 9 US EPA 16

Naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(ghi)perileno, indeno. De Dr. Ehrenstorfer GMBH, 10 ppm ($\mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$) Acetonitrilo.

Patrones de NPAH's

1-Nitronaftaleno, 1,3-dinitropireno. dr. ehrenstorfer gmbh, 10 ppm metanol.

2-nitronaftaleno, 1,3-dinitronaftaleno, 1,5-dinitronaftaleno, 3-nitrofenantreno, 9-nitrofenantreno, 3-nitrofluoraneno. dr. ehrenstorfer gmbh, 10 ppm. ciclohexano.

1-nitropireno. De Dr. Ehrenstorfer GMBH, 10 ppm hexano

1,6-dinitropireno. De Dr. Ehrenstorfer GMBH, 10 ppm tolueno.

Patrones de OHPAH's

2-Hidroxifenantreno. Dr. Ehrenstorfer GmbH, 10 ppm Acetonitrilo.

1-Hidroxipireno. Dr. Ehrenstorfer GmbH, 10 ppm Acetonitrilo.

Los **materiales de referencia** usados para validar los métodos de análisis fueron preparados como Material de Referencia (SRM, según acrónimo inglés) por el National Institute of Standards and Technology (NIST, USA) con el propósito de la evaluación de métodos analíticos para la determinación de PAH's y otros contaminantes orgánicos en diferentes matrices de material particulado atmosférico. Principalmente, se emplearon dos tipos de material de referencia:

- **Material particulado diésel**, recogido mediante un sistema de filtración diseñado específicamente para la recolección de material diésel. Parte del material fue extraído para preparar SRM 1975 y el resto fue encapsulado para su distribución comercial como SRM 2975. Tanto el extracto SRM1975 como el material en polvo SRM2975 proporcionan concentraciones de referencia para parte de los PAHs y NPAHs de interés en este trabajo.
- **Material particulado urbano**, recogido en un área típicamente urbana. Mientras SRM 1649a (analizado en 2001) incluye solo concentraciones certificadas de 12 de los PAH's de interés en este trabajo, el SRM 1649b corresponde a un material analizado más recientemente (2009) y aporta concentraciones de referencia para 4 de los NPAH's de interés.

1.2 REACTIVOS, GASES Y DISOLVENTES

Reactivos:

- Borohidruro sódico, 99% (Sigma-Aldrich, Steinheim, Germany).
- Hidrógeno sulfuro de sodio(Sigma-Aldrich, Steinheim, Germany).
- Cloruro de cobre (II), 97% (Sigma-Aldrich, Steinheim, Germany).

Gases:

- Gas nitrógeno 99.999 %.
- Aire pureza 99.999 %.

Disolventes:

- Acetonitrilo: Sigma-Aldrich 99.9%, Chromasolv, HPLC gradient.
- Diclorometano: Riedel-de Haën, 99.8%, Pestipur.
- Ciclohexano: Merck 99.5%.
- Metanol: Carlo Erba 99.85%, HPLC gradient.
- Hexano: Carlo Erba 96.5%, Pestipur.
- Acetona: Carlo Erba 99.8%, Pestipur.
- Ácido acético: Carlo Erba 99.8%.
- Agua desionizada: Milli Q, Millipore.

2. INSTRUMENTACIÓN Y MATERIAL

2.1 MATERIAL VOLUMÉTRICO

- Jeringas de 1, 5, 10, 25, 50, 100, 250, 500 y 1000 μ L.
- Matraces aforados de 5, 10, 25, 50, 100 y 250 mL.
- Matraces redondos de 100 mL.
- Matraces de corazón de 250 mL.
- Pipetas de 1, 2, 5, 10, 25 y 50 mL.
- Probetas de 10, 25 y 250 mL.
- Vasos de precipitados de 5, 10, 50, 100, 250, 500 y 800 mL.
- Pipetas Pasteur.

2.2 MATERIAL DIVERSO

- Columnas cromatográficas de vidrio (10 cm x 1 cm \varnothing interno).
- Viales de vidrio de 1.5 ml Agilent Technologies 5182-0714.
- Viales de vidrio de capacidad 1, 5 y 10 mL, incoloros y ámbar.
- Tubos PYREX roscados de capacidad 10 mL para la extracción de OHPAH's.
- Tubos transparentes y ámbar, roscados y cónicos de capacidad 0.3 y 5 mL, para la concentración y derivatización de NPAH's. Micro-reaction vessels SUPELCO.
- Tubos cerrados ámbar para la derivatización de NPAH's.
- Cartuchos de extracción de celulosa 35 x 80 mm (ALBET) y 60 x 180 mm (WHATMAN).
- Gel de sílice 60 (70-230 mesh ASTM) (Merck).
- Cartuchos Sep-Pak® (Waters).
- Filtro jeringa PTFE 0.22 μ m de poro.
- Agitadores magnéticos.
- Papel de aluminio.
- Teflón.

- Material de vidrio (embudos, pesa-sustancias, vidrios de reloj, barras agitadoras, frascos incoloros y ámbar).
- Embudos de decantación de 20 mL Alamo.
- Desecadores.
- Soporte para columnas.
- Lana de vidrio.

2.3 MATERIAL DE MUESTREO

Captador de alto volumen MCV con diferentes cabezales (PM_{2.5} y PM₁₀), y con sistema para:

Filtros de fibra de vidrio Whatman de 150 mm para la recogida de muestras en fase particulada PM_{2.5} y PM₁₀.

Cartuchos de espuma de poliuretano (PUF) para la recogida de las muestras en fase gaseosa. Tisch Environmental INC.

2.4 EQUIPOS DE MUESTREO

Captador de alto volumen MCV, para la recolección de las muestras de aire en inmisiones y para la determinación de partículas en inmisión.

Los principales componentes de este equipo son:

- Módulo de muestreo, de dimensiones 900 x 580 x 600 mm y peso 20 Kg, el cual incluye dos soportes para la captación mediante filtro y adsorbente de espuma de poliuretano. Portafiltros PM-1025-CAV para filtros de 15 cm. de Ø (PM₁₀ o PM_{2.5}).
- Contenedor para adsorbentes de espuma de poliuretano, empleados en la retención de la fase gaseosa en aire ambiente.
- Regulador de voltaje, que modifica la velocidad hasta alcanzar el caudal deseado. Caudal: regulable de 20 a 80 m³/h.
- Indicador del tiempo transcurrido.
- Bomba de aspiración.
- Programador de parámetros de muestreo, periodos y secuencias.

2.5 EQUIPOS AUXILIARES

- Sistema automático de extracción Büchi modelo B-811 para la extracción SX de las muestras. El equipo está diseñado para la extracción sólido-líquido simultánea de cuatro muestras con disolventes con puntos de ebullición comprendidos entre 30-150°C.
- Sistema convencional de extracción SX, compuesto por matraz redondo de 500 mL, recipiente de sifonado y refrigerante.
- Rotavapor Büchi modelo R110.
- Baño de ultrasonidos "Ultrasonics-H" (Selecta), 400 w de potencia.
- Equipo de microondas Milestone Microwave Solvent Extraction Labstation.
- Balanza analítica de precisión Sartorius BP 211 D.
- Balanza analítica Denver Instruments, con una precisión mejor que 0.001 g.
- Estufa Selecta modelo Digitheat.
- Mufla Heron Serve para la calcinación de los filtros.
- Centrífuga Orto-Alresa mod. Tornax.
- Frigorífico para el almacenamiento de los patrones y muestras a 4°C AEG electroluxmod Santo
- Congelador para el almacenamiento de muestras y patrones a -18°C. Selecta, mod Temprow.
- Bomba de vacío MilliporeWaters.
- Agitador HeidolphReaxtip.
- Sistema de evaporación con corriente de nitrógeno.

2.6 EQUIPO CROMATOGRÁFICO

El equipo cromatográfico empleado es un HPLC Agilent compuesto por:

- Bomba cuaternaria de Agilent serie 1200.
- Inyector automático Agilent 1100.
- Controlador de temperatura modelo Jones Chromatography 7971.
- Módulo de desgasificación.

- Detector de Ultravioleta-Visible Agilent 1050.
- Detector de Fluorescencia Agilent 1100.

Para la determinación de los PAH's se empleó una columna Supelcosil de C18 (250 x 4.6 mm, 5 µm de tamaño de partícula).

Para la determinación de los compuestos NPAH's y OHPAH's se empleó una columna modelo Eclipse XDB-C18 (Agilent 150x 4.6 mm de 5 µm tamaño de partícula).

Programas informáticos

Software de procesamiento de datos Agilent ChemStations LC 3D Systems.

Paquete de estadística MINITAB 16

3. PROCEDIMIENTOS DE LIMPIEZA Y ACONDICIONAMIENTO

3.1 LIMPIEZA Y ACONDICIONAMIENTO DEL MATERIAL ANALITICO

El procedimiento de limpieza del material volumétrico empleado en este trabajo fue muy riguroso debido a los niveles traza característicos y la relativa facilidad de contaminación de este tipo de muestras. Se inició con el enjuague con diclorometano (DCM) y con el último disolvente empleado y siguió con lavado con agua y jabón, y aclarado final con agua destilada. Antes de emplear el material de vidrio, se enjuagó con el disolvente orgánico que se iba a emplear en cada caso.

El material de vidrio al que se ha aplicado este procedimiento de limpieza incluye columnas, viales, vasos de precipitados, pipetas, matraces y probetas.

Todas las jeringas fueron utilizadas con diferentes disolventes orgánicos. Para evitar contaminaciones, antes y después de utilizar la jeringa, se acondicionaba mediante enjuague por duplicado con el disolvente que se iba a utilizar. Además, periódicamente las jeringas fueron sometidas a un procedimiento de limpieza más exhaustivo. Éste consistió en sumergir completamente las jeringas (cuerpo y émbolo) en acetona y aplicar ultrasonidos durante 20 min. Una vez terminado, se eliminó el disolvente orgánico y se dejaron secar.

Los cartuchos de celulosa empleados para el soxhlet (SX) fueron previamente lavados en el mismo equipo inicialmente con cloruro de metileno durante 8 horas y después con acetona durante 8 horas.

También los equipos empleados fueron limpiados periódicamente: el SX utilizando DCM y dejándolo actuar durante un ciclo sin muestra, el microondas después de cada uso, lavando las vasijas con jabón y agua y posteriormente, haciéndolo funcionar sin muestra, sólo con 20 ml de DCM, durante un ciclo.

3.2 LIMPIEZA Y ACONDICIONAMIENTO DEL MATERIAL DE MUESTREO

La etapa previa de acondicionamiento de filtros y cartuchos de espuma de poliuretano es muy importante. Así, los filtros de fibra de vidrio Whatman, utilizados

para la recogida de la fracción particulada, fueron calcinados previamente en la mufla durante 24 horas a 400°C para eliminar cualquier resto de materia orgánica que estuviera presente. Después de la calcinación, los filtros son envueltos en papel de aluminio y almacenados bajo refrigeración a 4°C. Estos filtros se caracterizan por su robustez y tener baja retención de polvo, además de unas elevadas eficiencias de recolección a caudales relativamente bajos.

Para las muestras en fase gaseosa se emplearon cartuchos de espuma (PUFs). Estos cartuchos son muy adsorbentes, por lo que es muy importante usarlos con acondicionamiento previo. Dicho pre-tratamiento se inició mediante un primer lavado intensivo con agua y jabón, aclarado con abundante agua y luego extracción en SX durante 24 horas, con disolventes de diferentes polaridades, acetona y hexano en nuestro caso. Una vez finalizado el proceso de acondicionamiento los PUF's se dejaron secar y se envolvieron en papel de aluminio y se guardaron en el desecador.

4. PREPARACION DE LAS DISOLUCIONES PATRON DE LOS ANALITOS DE INTERES

Las disoluciones patrón empleadas para los experimentos previos y para construir las curvas de calibrado fueron preparadas en el laboratorio por dilución de la disolución patrón madre a una concentración de $1 \mu\text{g.mL}^{-1}$ en el disolvente correspondiente, y a partir de ésta se prepararon las restantes.

Los PAH's analizados en este trabajo son naftaleno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, para la fracción particulada, y en la fracción gaseosa también se determinó el benzo(ghi)perileno.

Los NPAH's determinados en este trabajo son nitronaftaleno, 3-nitrofenantreno, 9-nitrofenantreno, nitropireno y 3-nitrofluoranteno. No se pudieron diferenciar los isómeros del nitronaftaleno y los del pireno, por lo que se determinaron juntos con el nombre de nitronaftaleno (1-nNa+2-nNa+1,3-nNa, 1,5-nNa) y nitropireno (1-nPyr + 1,3-nPyr, 1,6-nPyr). Los OHPAH's estudiados en este trabajo son 2-hidroxifenantreno y 1-hidroxipireno.

En particular, los métodos de preparación de los patrones utilizados en los métodos de análisis de PAH's y OHPAH's estuvieron basados en una simple dilución de las disoluciones en acetonitrilo. En el caso de nitroderivados, dada la necesidad de una etapa intermedia de derivatización, inicialmente los patrones se prepararon en metanol y tras la reacción de reducción (ver Apdo 6.3) se procedió al cambio de disolvente a acetonitrilo.

Se prepararon calibrados con 6 ó 7 puntos con intervalos de concentración entre 5 y 500 ng.mL^{-1} , preparados a partir de una disolución de $1 \mu\text{g.mL}^{-1}$, que a su vez fue preparada de la disolución madre de $10 \mu\text{g.mL}^{-1}$. Para una buena conservación de las muestras, los matraces se envolvieron en papel de aluminio, y se utilizaron viales ámbar de 1.5 mL. Las muestras y los patrones madre convenientemente etiquetados se mantuvieron en el congelador (-18°C) hasta su análisis. Se evitaron períodos excesivamente largos de almacenamiento para evitar la degradación de los compuestos.

5. MUESTRAS ESTUDIADAS

5.1 MUESTREO

5.1.1 Plan de muestreo

El muestreo se llevó a cabo en el Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas CIEMAT (Figura 2.1), a 7 Km. del centro de Madrid en la parte noroeste de la ciudad. El lugar se caracteriza por zonas abiertas, y puede ser considerada como zona semi-urbana. Esta zona también se caracteriza por estar cercana a la autovía A-6, carretera que tiene gran afluencia de tráfico.

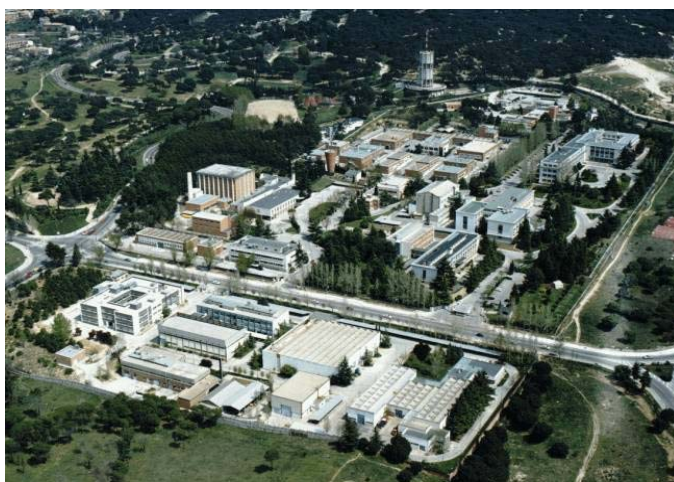


Figura 2.1 Zona de muestreo. CIEMAT.

Para muestrear se empleó un captador de alto volumen MCV equipado con un adaptador para los cartuchos de espuma de poliuretano (Figura 2.2).



Figura 2.2. Captador con adaptador para PUFs

Se recogieron tres tipos de muestras: dos de ellas con distintos tamaños de partícula, $PM_{2.5}$ y PM_{10} , y una en fase gaseosa, mediante PUF. En particular, el muestreo se realizó durante un año completo, en dos días laborables consecutivos de la semana: uno para la fracción de $PM_{2.5}$ y el otro para la PM_{10} junto con la fracción gaseosa. La toma de muestras se efectuó en periodos de 24 horas, con caudales de $23 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ y volúmenes de muestreo de alrededor de 551 m^3 , los cuales permitieron recoger suficiente muestra para conseguir niveles mensurables de los compuestos de interés.

Todas las muestras fueron debidamente clasificadas, conforme al día, tipo de muestra recogida, horas de inicio y finalización del muestreo, así como el volumen de aire recogido, caudal y observaciones o incidencias que ocurrieron el día del muestreo:

- Muestra
- Fecha
- Hora
- Pesada inicial (gramos)
- Pesada final (gramos)
- Totalizador del captador (m^3)
- Volumen aspirado (m^3)
- Caudal succionado ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)
- Observaciones

El calendario del muestreo realizado se incluye en la Tabla 2.1.

Las muestras con fracción particulada fueron envueltas en papel de aluminio y almacenadas bajo refrigeración ($4 \text{ }^\circ\text{C}$) para evitar cualquier tipo de contaminación, mientras que las muestras de fase gaseosa (PUFs) fueron envueltas en papel de aluminio y almacenadas en desecador a temperatura ambiente hasta su análisis.

5.1.2 Parámetros medioambientales

Se recogieron datos atmosféricos de la estación de Isaac Peral (Plaza Cristo Rey acceso urgencias Hosp. Clínico, longitud $3^\circ 43' 0.16''$, latitud $40^\circ 26' 24.49''$, altitud 655 m), durante todo el periodo de muestreo, generando así una base datos para la posterior evaluación de la influencia de estos parámetros en los niveles de

concentración de los PAH's y de los derivados investigados. Esta estación se encuentra a aproximadamente dos kilómetros de nuestro punto de muestreo.

Los parámetros físicos registrados fueron:

- Muestra (número de muestra y tipo)
- Fecha de la recogida (dd/mm/aa)
- Temperatura media del día(°C)
- Presión atmosférica (mb)
- Precipitación (l.m⁻²)
- Velocidad del viento (m.s⁻¹)
- Dirección del viento (grados °)
- Humedad relativa (%)
- Radiación solar (Med.h⁻¹)
- Indice UVA

Los parámetros químicos registrados fueron:

- Partículas PM_{2.5} (µg.m⁻³)
- Partículas PM₁₀ (µg.m⁻³)
- Ozono (µg.m⁻³)
- Óxido de nitrógeno (µg.m⁻³)
- Dióxido de nitrógeno (µg.m⁻³)
- Óxidos de nitrógeno totales (µg.m⁻³)
- Dióxido de azufre (µg.m⁻³)

5.1.3 Análisis gravimétrico

La determinación de la masa total de materia particulada en aire se calculó por diferencia de pesada antes y después de la toma de muestra en los filtros. Conociendo el volumen de aire muestreado se calculó la concentración total de partículas atmosféricas. Una vez determinada la diferencia de masas, las muestras permanecieron envueltas en papel de aluminio y bajo refrigeración (4°C) hasta su análisis.

Tabla 2.1. Calendario anual de muestreo

| | | | | | | | | | | | | | |
|-------------------|----|----|----|----|----|----|------------------|----|----|----|----|----|----|
| PM 10 | | | | | | | PM2.5 | | | | | | |
| Enero (2008) | | | | | | | Febrero (2008) | | | | | | |
| L | M | X | J | V | S | D | L | M | X | J | V | S | D |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | | | | | 1 | 2 | 3 |
| 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 |
| 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 |
| 28 | 29 | 30 | 31 | | | | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | | |
| | | | | | | | | | | | | | |
| Marzo (2008) | | | | | | | Abril (2008) | | | | | | |
| L | M | X | J | V | S | D | L | M | X | J | V | S | D |
| | | | | | 1 | 2 | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
| 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 |
| 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 |
| 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 | 28 | 29 | 30 | | | | |
| 31 | | | | | | | | | | | | | |
| Mayo (2008) | | | | | | | Junio (2008) | | | | | | |
| L | M | X | J | V | S | D | L | M | X | J | V | S | D |
| | | | 1 | 2 | 3 | 4 | | | | | | | 1 |
| 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 |
| 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 |
| 26 | 27 | 28 | 29 | 30 | 31 | | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 |
| | | | | | | | 30 | | | | | | |
| Julio (2008) | | | | | | | Agosto (2008) | | | | | | |
| L | M | X | J | V | S | D | L | M | X | J | V | S | D |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | | | | 1 | 2 | 3 | |
| 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 |
| 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 |
| 28 | 29 | 30 | 31 | | | | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 | 31 |
| | | | | | | | | | | | | | |
| Septiembre (2008) | | | | | | | Octubre (2008) | | | | | | |
| L | M | X | J | V | S | D | L | M | X | J | V | S | D |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 |
| 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 |
| 29 | 30 | | | | | | 27 | 28 | 29 | 30 | 31 | | |
| | | | | | | | | | | | | | |
| Noviembre (2008) | | | | | | | Diciembre (2008) | | | | | | |
| L | M | X | J | V | S | D | L | M | X | J | V | S | D |
| | | | | 1 | 2 | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
| 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 |
| 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 |
| 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 | 29 | 30 | 31 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| | | | | | | | | | | | | | |
| Enero (2009) | | | | | | | Febrero (2009) | | | | | | |
| L | M | X | J | V | S | D | L | M | X | J | V | S | D |
| | | | 1 | 2 | 3 | 4 | | | | | | 1 | |
| 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 |
| 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 |
| 26 | 27 | 28 | 29 | 30 | 31 | | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | |
| | | | | | | | | | | | | | |
| Marzo (2009) | | | | | | | Abril (2009) | | | | | | |
| L | M | X | J | V | S | D | L | M | X | J | V | S | D |
| | | | | | | 1 | | | | | | | |
| 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 |
| 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 |
| 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 |
| 30 | 31 | | | | | | 30 | 31 | | | | | |

6. TRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS

El filtro cargado se dividió en dos mitades que fueron pesadas, una de ellas se empleó para el estudio de PAH's y NPAH's y la otra mitad para el estudio de los OHPAH's. Respecto a las muestras de aire recogidas en cartuchos de espuma de poliuretano, éstas se trataron y analizaron solo para la determinación de PAH's y NPAH's, como ya se ha indicado previamente.

El tratamiento analítico se dividió en tres etapas: extracción, clean-up y determinación mediante HPLC-Fl.

Las eficacias de los procesos de extracción, purificación y derivatización se estudiaron por adición de una disolución patrón a los PUF's y filtros, calculando los correspondientes rendimientos de extracción.

6.1 ETAPA DE EXTRACCIÓN

6.1.1 Filtros de fibra de vidrio

La optimización de esta etapa consistió en evaluar las recuperaciones obtenidas comparando tres métodos de extracción para los PAH's y sus derivados: SX, USE, y MAE, con distintos disolventes y mezclas. Para ello, se llevaron a cabo un mínimo de 5 ensayos, marcando los filtros con una disolución patrón de concentración conocida de los compuestos de interés y posteriormente procediendo al cuarteo de los filtros. Los disolventes utilizados para la optimización de la etapa de extracción fueron diclorometano, hexano, acetona, metanol y diferentes mezclas de ellos. Además se optimizaron otros parámetros como tiempo, temperatura y número de re-extracciones.

Se realizaron 8 análisis para estudiar los rendimientos de extracción de cada familia de compuestos investigada y empleando las tres técnicas seleccionadas

- Extracción SX: El procedimiento se llevó a cabo colocando en el extractor automático Büchi los filtros previamente marcados y debidamente cuarteados en los cartuchos de extracción de celulosa 35x80 mm Whatman (previamente limpios y

acondicionados). Los compuestos se extrajeron con aproximadamente 150 mL del disolvente o mezcla de disolventes seleccionada durante 8 horas aproximadamente. La temperatura de extracción seleccionada varió en función del disolvente empleado.

- Extracción USE: Se realizó con filtros previamente marcados con patrones (50 ppb) y cuarteados, con 10 mL de disolvente en cada extracción, y un tiempo de extracción de 15 minutos. Se realizaron extracciones consecutivas utilizando disolvente limpio con el objetivo de evaluar la efectividad de la extracción. Los tubos roscados empleados fueron envueltos con papel de aluminio y sellados con teflón para evitar cualquier pérdida.

- Extracción MAE: El procedimiento a seguir fue el mismo que para los dos anteriores, marcando los filtros con disolución patrón (50 ng.mL^{-1}) y cuarteándolos para proceder a la extracción. El programa de temperaturas incluyó un incremento de temperatura desde la ambiental hasta los 120°C en diez minutos y manteniendo esta temperatura durante los 20 minutos restantes. El tiempo total del método fue de 30 minutos, con 10 minutos posteriores para dejarlo enfriar.

6.1.2 Cartuchos de espuma de poliuretano (PUF's)

El tamaño y textura de los cartuchos de espuma de poliuretano limitó la utilización de otras técnicas de extracción que no fuera mediante SX. Se optimizaron parámetros como temperatura, disolventes y tiempo de extracción.

Como en el caso de los filtros, las familias se estudiaron por separado. Todos los ensayos realizados con los cartuchos marcados con patrón, fueron los mismos para las tres familias de compuestos investigados.

Los PUF's previamente lavados y acondicionados se colocaron en cada una de las posiciones del extractor automático Büchi, y se marcaron con un patrón de concentración conocida. El volumen de disolvente empleado fue aproximadamente de 150 mL y el tiempo de extracción de 8 horas inicialmente.

El control de blancos con PUF's limpios se realizó periódicamente dada la facilidad para sufrir contaminaciones que conlleva el análisis de este tipo de muestras.

El extractor automático operó en las siguientes condiciones:

- Modo de trabajo: estándar
- Potencia calefactor inferior: mínima establecida
- Tiempo de reflujo: 8 h

La aplicación de la mínima potencia de calefacción tuvo como objetivo evitar pérdidas de los compuestos de interés debido a volatilizaciones.

6.2 PURIFICACIÓN O “CLEAN-UP” DEL EXTRACTO

Los ensayos de “clean-up” se llevaron a cabo con patrones de los compuestos, un mínimo de cuatro experimentos, y siguiendo el protocolo convencional de fraccionamiento mediante extracción en fase sólida con columna abierta. Para ello, se emplearon columnas de 10 x 1 cm rellenas con 1 g de gel de sílice, previamente acondicionada, y siguiendo el procedimiento que se detalla a continuación:

El gel de sílice se sometió a un proceso previo de activación-desactivación mediante lavado durante 24 horas con DCM en un dispositivo Soxhlet convencional. Posteriormente se procedió a su activación durante 1 hora en la estufa a 200 °C, con el fin de eliminar cualquier resto de agua. A continuación, la sílice se pesó, y se procedió a su desactivación parcial mediante la adición del 5 % de su peso en agua.

1. El gel de sílice se pesó rápidamente, y se llevó a la columna de vidrio, previamente taponada con lana de vidrio, material inerte que actúa de soporte para la sílice. Para evitar posibles alteraciones del adsorbente, las columnas se van preparando de una en una, inmediatamente después de haber pesado la sílice.

2. Una vez compactada la columna para evitar la formación de vías, se acondicionó con 2 mL de hexano, y entonces se agregaron los patrones correspondientes en cabeza de columna.

3. Finalmente, la elución de la primera fracción, para la recuperación de los PAH's, se llevó a cabo tras la adición de 3 ml de hexano.

Para llevar a cabo el clean up de los OHPAH's y de los PAH's también se probaron cartuchos comerciales SEP_PAK de C₁₈ y de sílice, también denominados

Mini Spe-ed cartridges (Waters, Milford, MA, USA®). El volumen de estos cartuchos correspondió a 1.0 mL (Figura 2.3).

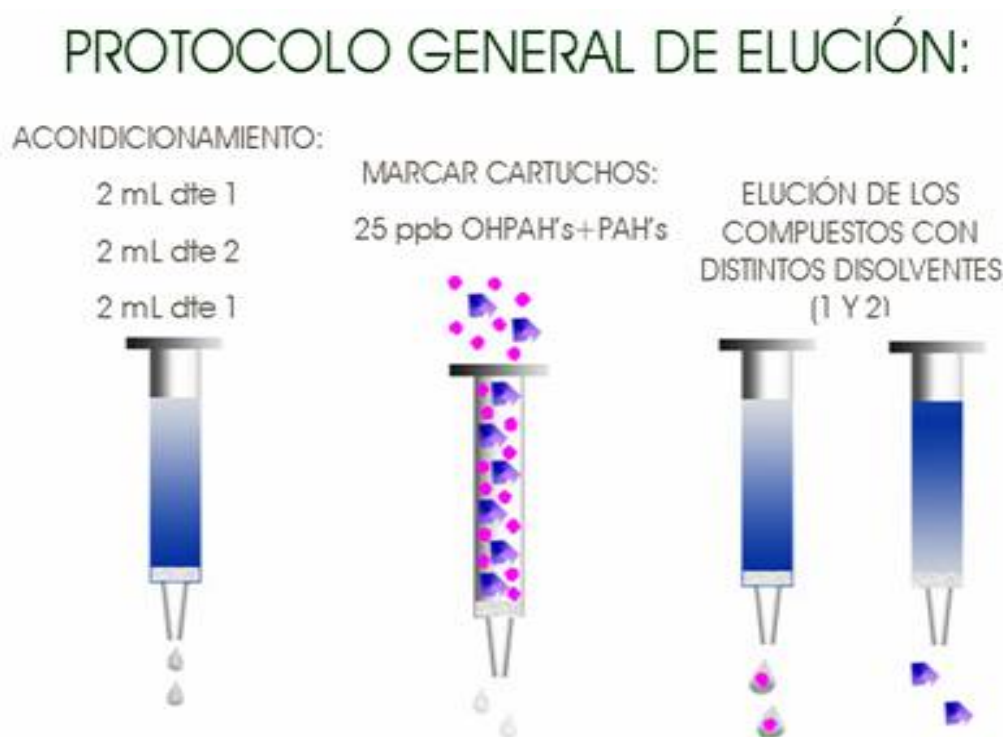


Figura 2.3. Protocolo de actuación para los MiniSpe-ed cartridges

Para la elución de los compuestos más apolares se empleó hexano (disolvente I), mientras que para la de los más polares se utilizó DCM (disolvente II) y mezcla de éste con otros disolventes. Se realizaron 5 ensayos para cada familia.

6.3 DERIVATIZACIÓN DE LOS NPAH's

Se han empleado dos tipos de reactivos reductores, NaBH_4 y NaHS , utilizados habitualmente en los métodos "off-line" para la determinación de NPAH's, como se describe a continuación.

6.3.1 Derivatización con NaBH_4

El procedimiento de reducción de los compuestos nitro a amino se realiza por tratamiento con $\text{NaBH}_4\text{-CuCl}_2$ según detalla TL. Gibson et al (Thomas L, 1982). Este método se basa en la adición de 0.5 mL of 0.05% de una disolución acuosa de CuCl_2 y

0.050 g de NaBH_4 en 1 mL de una disolución en metanol de los nitroderivados (Xu and Lee, 2000, 2001). Esta mezcla se agita mediante ultrasonidos durante 15 minutos y se mantiene en reposo y en oscuridad durante 1 hora.

Para llevar a a cabo la re-extracción de los compuestos amino, se añadieron 5 ML de agua y la mezcla se trasvasó a un embudo de decantación. Se realizaron 3 lavados con aproximadamente 8 mL de DCM, para purificar el extracto, desechando la fracción acuosa, y almacenando la fase de DCM en un matraz de 50 mL. Finalmente se procedió a la concentración de la fase orgánica en rotavapor y evaporación en corriente de nitrógeno hasta llevar a 1.0 mL de acetonitrilo.

En este trabajo, la derivatización con NaBH_4 se llevó a cabo de la siguiente forma. Primeramente se evaporó el disolvente y el extracto se llevó a 1.0 mL con metanol. En un vial ámbar se pesaron 0.05 g de NaBH_4 , y posteriormente se le añadieron, simultáneamente, la muestra en metanol (1.0 mL) y 0.5 mL de una disolución acuosa de CuCl_2 (0.05 %). La mezcla se dejó 15 minutos al baño de USE, para que tuviera lugar la reacción correspondiente y después en ausencia de luz durante 1 hora. Una vez finalizada la reacción, se adicionó 1.0 mL de agua, y se procedió a la purificación mediante extracción líquido-líquido con embudos de decantación. En ella se realizaron tres lavados con 2.0 mL de DCM. La fase acuosa se desechó, recogiendo la fase orgánica con los aminoderivados de interés. El disolvente se evaporó en corriente de N_2 y se enrasó a 1.0 mL con acetonitrilo en viales ámbar previamente etiquetados, que posteriormente se almacenaron en el congelador hasta su análisis.

6.3.2 Derivatización con NaHS

Existen dos procedimientos para proceder a la reducción de los nitro-derivados mediante el uso de NaHS.

1) Tras la extracción con benceno:etanol (3:1), el filtrado se purifica mediante lavados secuenciales con hidróxido sódico 5%, ácido sulfúrico al 20% y agua. Posteriormente, la fase de benceno se concentra hasta sequedad, el residuo se disuelve en etanol y los NPAH's se reducen mediante un reflujo con hidrosulfuro sódico (7%). Finalmente, el producto de reacción se extrae con benceno, y se se procede al cambio

de disolvente a 0.5 mL de acetonitrilo conteniendo 10 mL de ácido ascórbico (Tang et al., 2002).

2) Después del clean-up con benceno-hexano, la fracción de benceno se concentró hasta sequedad y se disolvió en DCM. Se lleva a sequedad y se disuelve en 0.5 mL de Metanol. Para reducir el grupo nitro, se añaden 0.5 mL de una disolución acuosa de NaHS (80 mg mL^{-1}) y se calienta a 70°C durante 1h. Posteriormente una alícuota de la mezcla de reacción se inyecta en el equipo cromatográfico (Kamiura et al., 1991).

En ese estudio, y para simplificar el método, se optó por añadir directamente 1.0 mL de NaSH (80 mg mL^{-1}) sobre los patrones de NPAH's en medio metanol en vial ámbar, y posteriormente en estufa a 70°C durante 24 horas. Este proceso no lleva asociada ninguna purificación, así que una vez concluidas las 24 horas el resultante se llevó a 1.0 mL de acetonitrilo y se almacenó para su posterior análisis cromatográfico.

7. ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO Y CONTROL DE CALIDAD

Parámetros cromatográficos como longitudes de onda para el análisis de cada compuesto, temperatura de la columna, volumen de inyección, composición de fases móviles y gradiente de disolventes, fueron estudiados durante la optimización experimental.

7.1 CONDICIONES DE OPERACIÓN

En el equipo cromatográfico es importante la revisión y limpieza regular del filtro de entrada de los disolventes es imprescindible para asegurar las mejores condiciones de operación instrumental.

Asimismo, el acondicionamiento previo y posterior del equipo cromatográfico es de gran interés para garantizar la reproducibilidad de los análisis y prolongar la vida media de la columna. La puesta en marcha del equipo requiere unos 15 minutos de estabilización con flujo de acetonitrilo y, al finalizar la jornada, conviene aplicar un programa de lavado consistente en dos ciclos, cuando se utilizan fases acuosas con modificadores de carácter ácido.

Ciclo 1: 15 minutos de lavado con 55% agua / 45% acetonitrilo con un caudal de 0.5 ml min⁻¹.

Ciclo 2: 20 minutos de lavado con 100% acetonitrilo con un caudal de 0.5 mL min⁻¹.

Esto es especialmente importante ya que los aditivos de carácter ácido o básico como el ácido acético empleado en este trabajo para el análisis de OHPAH's y NTPAH's pueden alterar la composición de la columna acortando en gran medida la vida media de la misma (Portet-Koltalo et al., 2008; Portet-Koltalo et al., 2009).

7.1.1 PAH's

Para estos compuestos los parámetros cromatográficos están muy estandarizados. La metodología inicialmente empleada para la determinación de PAH's fue la desarrollada previamente en nuestro laboratorio de cromatografía (García Alonso, 2007).

La columna empleada fue una Supelcosil C18 (LC-PAH 5 μm de espesor x 25 cm x 4.6 mm), la cual permitió obtener muy buena resolución en la identificación y determinación de los trece hidrocarburos aromáticos policíclicos de interés.

En particular, las condiciones experimentales incluyeron columna termostatzada a 36.9 °C, aplicando un caudal de 1,5 mL min⁻¹, y un volumen de inyección de 25 μL . El tiempo de análisis fue de 37 min

7.1.2 NPAH's

Para la determinación de los NPAH's se hizo un estudio previo de cada compuesto. Como en el caso de los PAH's se optimizaron parámetros como: temperatura de la columna, longitudes de onda de excitación/emisión, fase móvil y gradientes de concentración.

Los parámetros analíticos fueron principalmente obtenidos a partir de la recopilación bibliográfica (Cvacka et al., 1998; Kamiura et al., 1991; Kuo et al., 2003; Librando and Fazzino, 1993). Además, se obtuvieron los correspondientes espectros de excitación y emisión para la selección final de las mejores condiciones. En particular, se realizaron barridos desde 220 a 410 nm en el caso de la optimización de las longitudes de onda de excitación y desde 300 a 600 nm para las de emisión.

La columna utilizada fue una Eclipse XDB-C18 (150x4.6 cm), de dimensiones más reducidas, lo que permitió acortar el tiempo de análisis y mantener una buena separación entre picos.

7.1.3 OHPAH's

Estos compuestos están muy poco citados en la bibliografía, por lo que la optimización de los distintos parámetros llevó implícito un trabajo bastante riguroso. Se hicieron análisis variando las condiciones y verificando cuales eran las óptimas para cada uno de los compuestos individualmente. Posteriormente se hicieron análisis con los dos compuestos en conjunto y se llegó a las condiciones que se detallan en el Capítulo 3, Parte I, Apdo 1.4.3.

BIBLIOGRAFIA

Cvacka, J., Barek, J., Fogg, A.G., Moreira, J.C., Zima, J., 1998. High-performance liquid chromatography of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons. *Analyst* 123, 9R-18R.

García Alonso, S.P.P., R.M.; Sevillano Castaño, M.L.; Escolano Segovia, O.; García Frutos, F.J., 2007. Método optimizado para la determinación de PAHs en un suelo contaminado. An optimised method to determine PAHs in a contaminated soil. Informes técnicos CIEMAT. 1135-9420.

Hayakawa, K., Tang, N., Akutsu, K., Murahashi, T., Kakimoto, H., Kizu, R., Toriba, A., 2002. Comparison of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulates collected in downtown and suburban Kanazawa, Japan. *Atmospheric Environment* 36, 5535-5541.

Kamiura, T., Kawaraya, T., Tanaka, M., Nakadoi, T., 1991. Determination of 3-nitrofluoranthene and 1-nitropyrene in suspended particulate matter by liquid chromatography with fluorescence detection. *Analytica Chimica Acta* 254, 27-31.

Kuo, C.-T., Chen, H.-W., Lin, S.-T., 2003. Trace determination of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons using liquid chromatography with on-line electrochemical reduction and fluorescence detection. *Analytica Chimica Acta* 482, 219-228.

Librando, V., Fazzino, S.D., 1993. Quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons and their nitro derivatives in atmospheric particulate matter of Augusta city. *Chemosphere* 27, 1649-1656.

Portet-Koltalo, F., Oukebdane, K., Dionnet, F., Desbene, P.L., 2008. Optimisation of the extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons and their nitrated derivatives from diesel particulate matter using microwave-assisted extraction. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 390, 389-398.

Portet-Koltalo, F., Oukebdane, K., Dionnet, F., Desbène, P.L., 2009. Optimisation of supercritical fluid extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons and their nitrated derivatives adsorbed on highly sorptive diesel particulate matter. *Analytica Chimica Acta* 651, 48-56.

Tang, N., Tabata, M., Mishukov, V.F., Sergineko, V., Toriba, A., Kizu, R., Hayakawa, K., 2002. Comparison of atmospheric nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in Vladivostok, Kanazawa and Toyama. *Journal of Health Science* 48, 30-36.

Thomas L, G., 1982. Nitro derivatives of polynuclear aromatic hydrocarbons in airborne and source particulate matter. *Atmospheric Environment* (1967) 16, 2037-2040.

Xu, J.H., Lee, F.S.C., 2000. Quantification of nitrated polynuclear aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate matter. *Analytica Chimica Acta* 416, 111-115.

Xu, J.H., Lee, F.S.C., 2001. Analysis of nitrated polynuclear aromatic hydrocarbons. *Chemosphere* 42, 245-250.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS. Parte I

| | |
|--|------------|
| CAPITULO 3. RESULTADOS. Parte I..... | 99 |
| PARTE I. OPTIMIZACIÓN DEL MÉTODO ANALÍTICO | 103 |
| 1. OPTIMIZACIÓN DEL MÉTODO | 103 |
| 1.1 ETAPA DE EXTRACCIÓN | 103 |
| 1.1.1 Filtros..... | 103 |
| 1.1.2 Espumas de poliuretano (PUF)..... | 107 |
| 1.2 ETAPA DE PURIFICACIÓN O “CLEAN UP” DEL EXTRACTO..... | 108 |
| 1.3 ETAPA DE DERIVATIZACIÓN DE LOS NPAH’s | 110 |
| 1.4 ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO..... | 111 |
| 1.4.1 PAH’s | 111 |
| 1.4.2 NPAH’s | 112 |
| 1.4.3 OHPAH’s | 114 |
| 1.5 PARÁMETROS DE CALIDAD..... | 115 |
| 1.5.1 INTERVALOS DE LINEALIDAD | 115 |
| 1.5.1.1 PAH’s | 115 |
| 1.5.1.2 NTPAH’s..... | 115 |
| 1.5.1.3 OHPAH’s | 116 |
| 1.5.2 SENSIBILIDAD Y LÍMITES DE DETECCIÓN | 117 |
| 15.2.1 PAH’s | 117 |
| 1.5.2.2 NPAH’s | 119 |
| 1.5.2.3 OHPAH’s | 119 |
| 1.5.3 VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS ANALÍTICOS..... | 120 |
| 1.5.3.1 PAH’s | 120 |
| 1.5.3.2 NPAH’s | 122 |
| 1.5.3.3 OHPAH’s | 127 |
| 1.6 APLICACIÓN AL ANÁLISIS DE MUESTRAS REALES | 128 |
| 1.6.1 Extracción de muestras reales..... | 128 |

PARTE I. OPTIMIZACIÓN DEL MÉTODO ANALÍTICO

1. OPTIMIZACIÓN DEL MÉTODO

1.1 ETAPA DE EXTRACCIÓN

1.1.1 Filtros

Los mejores resultados y las condiciones en las que se obtuvieron se detallan a continuación:

Para los PAH's y los NPAH's:

Ensayos preliminares realizados mediante extracción por ultrasonidos llevaron a los mejores rendimientos (n=10) empleando DCM como disolvente (Figura I.1).

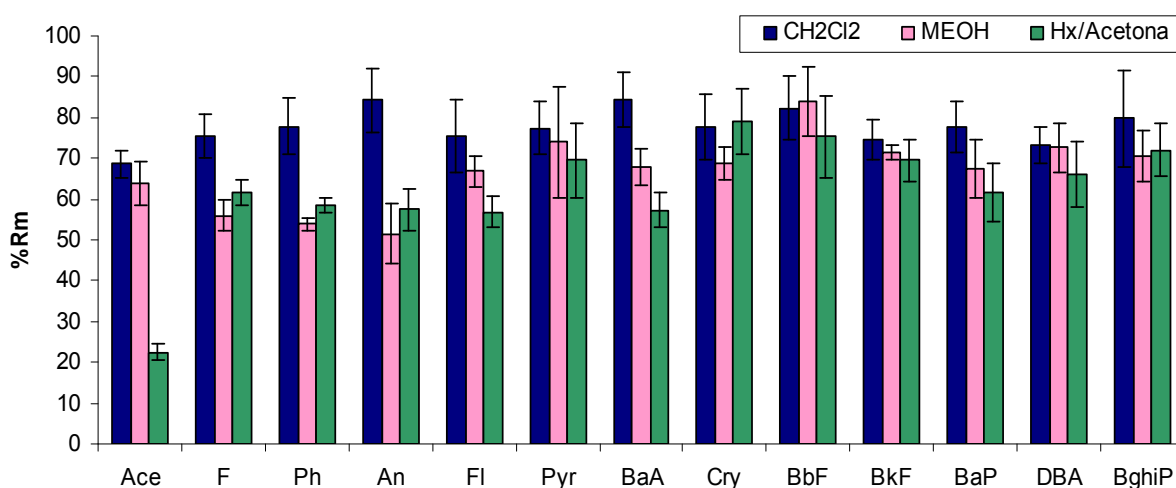


Figura I. 1 Rendimientos obtenidos para PAH's empleando USE con diferentes disolventes

La Figura I.2 muestra los rendimientos (n=10) obtenidos cuando se aplicaron las tres técnicas de extracción investigadas, empleando DCM como disolvente. Como era de esperar los mejores rendimientos se obtuvieron mediante extracción Soxhlet y extracción asistida con microondas. Esta última se realizó con un programa de 40 minutos, desde temperatura ambiente hasta alcanzar 120°C (900 V), aplicando un único ciclo. Ensayos realizados con una segunda re-extracción no indicaron un aumento significativo en los rendimientos alcanzados.

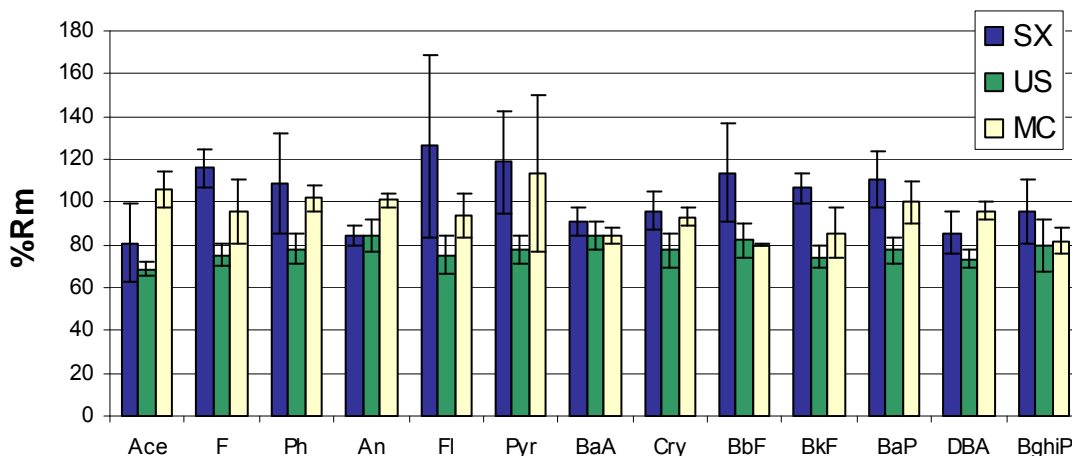
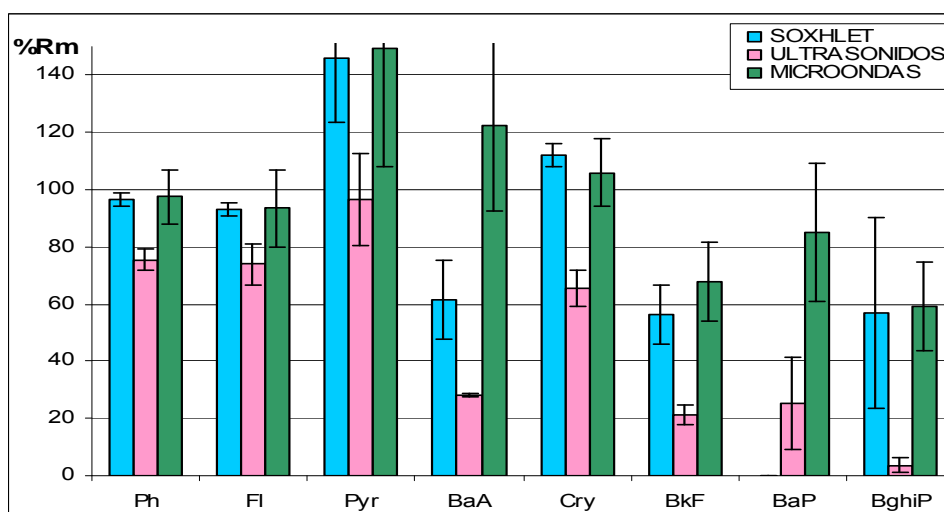


Figura I.2 Porcentajes de recuperación medios obtenidos para PAH's empleando las técnicas de extracción con DCM

Otra serie de ensayos comparativos se realizó con el material de referencia SRM2975 y de nuevo destacaron ambas técnicas de extracción frente a la de ultrasonidos (Figura I.3)



** El Pyr presenta una contaminación

*** El BaPyr en el SX presentan una contaminación en todos los ensayos que se realizaron

Figura I. 3 Rendimientos de extracción obtenidos para el material de referencia 2975

En el caso de los NPAH's seleccionados, se alcanzaron también los mejores rendimientos con MAE y empleando DCM como disolvente (Tabla I.1), si bien los correspondientes a la extracción Soxhlet fueron relativamente más bajos para NPyr y NFL.

Tabla I. 1. Resultados obtenidos con las diferentes técnicas de extracción con DCM para NPAH's

| SX | Rm (%) | s | USE | Rm (%) | s | MAE | Rm (%) | s |
|-------|--------|----|-------|--------|----|-------|--------|----|
| NNAF | 111 | 14 | NNAF | 87 | 7 | NNAF | 79 | 7 |
| 3-NPH | 102 | 15 | 3-NPH | 85 | 6 | 3-NPH | 100 | 8 |
| 9-NPH | 81 | 18 | 9-NPH | 82 | 12 | 9-NPH | 91 | 8 |
| NPYR | 70 | 5 | NPYR | 74 | 4 | NPYR | 92 | 11 |
| NFL | 58 | 13 | NFL | 77 | 7 | NFL | 88 | 8 |

Ensayos realizados con una re-extracción llevaron a incrementos en las recuperaciones de entre el 5-10%; teniendo en cuenta los buenos rendimientos obtenidos, en torno al 90%, no se consideraron significativos estos aumentos por lo que se optó por aplicar un único ciclo de extracción, reduciendo asimismo el tiempo necesario para la realización de esta etapa.

Ensayos comparativos realizados a partir del material de referencia SRM 2975 llevaron a alcanzar rendimientos del 80% de NPyr cuando se utilizó extracción asistida con microondas y Soxhlet (Figura I.4).

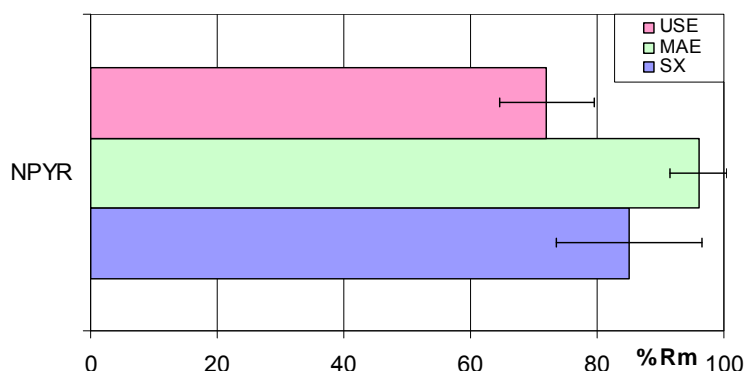


Figura I.4. Rendimientos medios obtenidos para la extracción del material de referencia 2975

Sobre la base de los buenos resultados obtenidos, el empleo de menor cantidad de disolvente, una reducción significativa en cuanto a la manipulación de la muestra y el tiempo de análisis, junto con la posibilidad de realizar hasta 11 muestras más un blanco de manera simultánea, se seleccionó el método optimizado mediante extracción asistida por microondas para la recuperación de los PAH's y NPAH's en las muestras de filtros.

Para los OHPAH's:

El número de análisis realizados para todas las pruebas que se llevaron a cabo con estos compuestos fue como mínimo de 5. Cuando se emplearon las técnicas de SX y MAE, en las que las temperaturas fueron relativamente altas, se obtuvieron rendimientos prácticamente nulos. La tendencia a la degradación de estos compuestos, sobre todo del 1-OHPyr, puede justificar estos resultados. Sólo para el 2-OHPPh los rendimientos fueron satisfactorios tras la extracción con DCM mediante SX (Figura I.5).

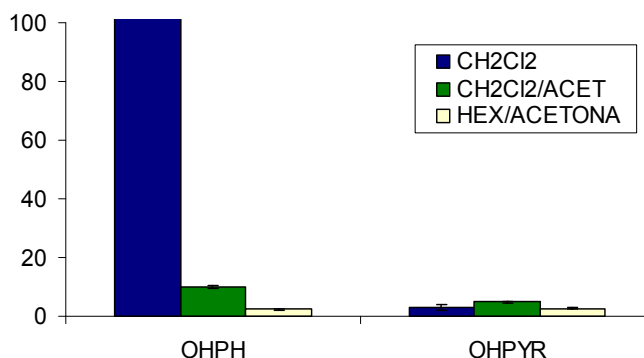


Figura I.5. Rendimientos obtenidos para los OHPAH's con diferentes disolventes con SX

Los resultados obtenidos tras la extracción con USE a temperatura ambiente, con 50 mL de distintos disolventes durante 30 minutos en tubos abiertos se recogen en la Tabla I.2.

Tabla I. 2. Tubos abiertos con 50 ml de distintos disolventes durante 30 minutos

| 100%MEOH | Rm (%) | 100%CH ₂ Cl ₂ | (%) | 100%Acetona | Rm (%) |
|----------|--------|-------------------------------------|-----|-------------|--------|
| 2-OHPH | 67 | 2-OHPH | 77 | 2-OHPH | 40 |
| 1-OHPYR | 1 | 1-OHPYR | 1 | 1-OHPYR | 0 |

Siguiendo este protocolo e introduciendo algunos cambios, tales como operar a temperaturas más bajas y emplear tubos cerrados, los rendimientos de extracción aumentaron considerablemente, hasta llegar a alcanzar el 80% con metanol como disolvente (Figura I.6).

El volumen óptimo de disolvente fue de 15-20 mL, con el que se lograba cubrir la totalidad del filtro cuarteado. Fue necesario solamente un ciclo de 20 minutos, porque las re-extracciones tampoco aportaron un aumento significativo en los rendimientos. La temperatura del baño se consiguió mantener fría durante todo el tiempo de operación mediante adición de hielo picado, evitando la posibilidad de pérdidas por volatilizaciones. Posterior mentea la extracción, la solución se dejo reposar en el congelador durante 20 minutos.

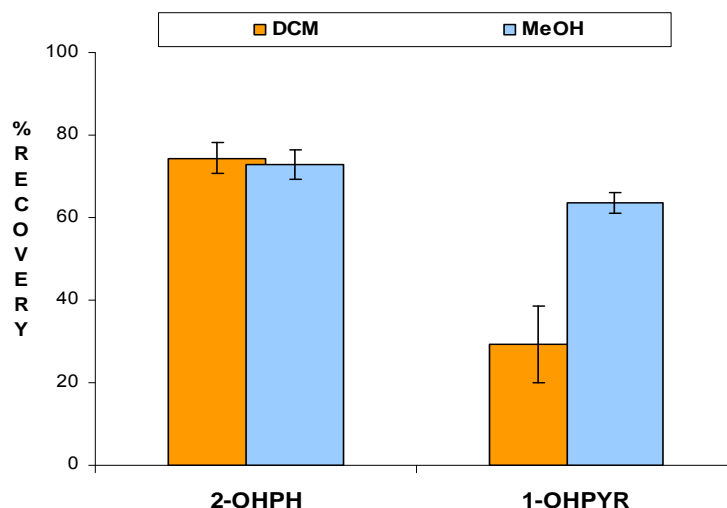


Figura I. 6. Tubos cerrados 20 ml de MeOH, 20 minutos USE frío, 15 minutos congelador (n=8)

Debido a la ausencia de materiales certificados para la determinación de estos compuestos, las extracciones solo se realizaron con patrones.

1.1.2 Espumas de poliuretano (PUF)

Con el estudio sobre las eficiencias de extracción mediante el marcado de 8 PUFs con 50 ng mL^{-1} de los compuestos de interés, se obtuvieron rendimientos comprendidos entre el 83 % para el fenantreno y 125% del pireno, a excepción del fluoreno que tan sólo alcanzó un 25% debido a pérdidas por su elevada volatilidad. En la Tabla I.3 se muestran los rendimientos medios obtenidos para la extracción SX de la familia de los PAH's durante ocho horas en DCM.

Tabla I. 3. Rendimientos medios obtenidos para PAH's mediante la extracción SX (n=8)

| SX | Rm (%) | s |
|-------|--------|-----|
| Ace | 123 | 13 |
| F | 25 | 13 |
| Ph | 83 | 24 |
| An | 97 | 10 |
| Fl | 108 | 24 |
| Pyr | 125 | 39 |
| BaA | 100 | 16 |
| Cry | 112 | 14 |
| BbF | 138 | 38 |
| BkF | 103 | 7.6 |
| BaP | 110 | 14 |
| DBA | 104 | 6.2 |
| BghiP | 101 | 10 |

El 3-nitrofluoranteno presentó también unas recuperaciones relativamente bajas, del 57%, en comparación con el resto de compuestos análogos.

Tabla I. 4. Rendimientos obtenidos para los NPAH's (n=8)

| SX | Rm (%) | s |
|-------|--------|-----|
| NNAF | 118 | 8.0 |
| 3-NPH | 106 | 9.2 |
| 9-NPH | 99 | 19 |
| NPYR | 72 | 2.3 |
| 3-NFL | 57 | 9.3 |

Debido a la limitación que presenta el análisis de los OHPAH's por efecto de la temperatura y al impedimento que ofrece el tamaño de los cartuchos para proceder a la extracción mediante una técnica alternativa, los ensayos de recuperación correspondientes a los OHPAH's en fase gaseosa no pudieron realizarse.

1.2 ETAPA DE PURIFICACION O "CLEAN UP" DEL EXTRACTO

En la Tabla I.5 se muestran los resultados obtenidos para PAH's cuando se empleó extracción en fase sólida con columna abierta, con columnas de 10 cm rellenas de gel de sílice y elución con hexano, conforme se indica en el Capítulo 2, Apdo 6.2.

Tabla I. 5. Rendimientos obtenidos para PAH's en el estudio de "clean-up" con columnas de SiO₂

| | Rm (%) | s |
|-------|--------|-----|
| Ace | 79 | 8.9 |
| F | 84 | 23 |
| Ph | 94 | 10 |
| An | 89 | 10 |
| Fl | 97 | 3.6 |
| Pyr | 98 | 3.1 |
| BaAn | 95 | 1.3 |
| Cry | 97 | 2.0 |
| BbFl | 72 | 2.1 |
| BkFl | 97 | 2.8 |
| BaP | 93 | 2.8 |
| DBA | 93 | 3.1 |
| BghiP | 91 | 7.4 |

La segunda fracción se recogió con 6 mL de DCM, para la elución de los nitro-derivados (Tabla I.6).

Tabla I. 6. Rendimientos obtenidos para las familias de NPAH's durante el "clean-up"

| | Rm (%) | s |
|-------|--------|-----|
| NNAFs | 102 | 26 |
| NPHs | 101 | 4.7 |
| NPYRs | 88 | 4.5 |
| NFL | 81 | 17 |

En la Tabla I.7 se recopilan los resultados obtenidos cuando se emplearon cartuchos comerciales SEP_PAK de C₁₈ como método de purificación de los extractos en la determinación de PAHs.

Tabla I. 7. Rendimientos obtenidos para los PAH's mediante MSPE C₁₈ (n=5)

| C ₁₈ | Rm (%) | s |
|-----------------|--------|-----|
| Ace | 66 | 5.7 |
| F | 72 | 3.1 |
| Ph | 79 | 0.9 |
| An | 78 | 0.9 |
| Fl | 53 | 2.8 |
| Pyr | 52 | 0.8 |
| BaAn | 78 | 0.9 |
| Cry | 78 | 1.3 |
| BbFl | 78 | 0.4 |
| BkFl | 79 | 1.5 |
| BaP | 76 | 2.2 |
| DBA | 76 | 2.2 |
| BghiP | 74 | 1.4 |

Para la familia de los OHPAH's se probaron cartuchos de C₁₈ y sílice, los resultados se muestran en la Tabla I.8-9.

Tabla I. 8. Rendimientos obtenidos para OHPAH's mediante MSPE C₁₈

| C ₁₈ 4 mL CH ₂ Cl ₂ /Acetona | | |
|---|--------|-----|
| | Rm (%) | s |
| OHPH | 84 | 2.8 |
| OHPYR | 37 | 0.7 |
| C ₁₈ 4 mL CH ₂ Cl ₂ /Hexano | | |
| | Rm (%) | s |
| OHPH | 35 | 2.1 |
| OHPYR | 24 | 2.1 |

Para optimizar el volumen necesario de DCM implicado en la elución de los dos derivados hidroxilados, se investigaron las recuperaciones obtenidas a medida que se aumentaba el volumen de DCM utilizado (Figura I.7).

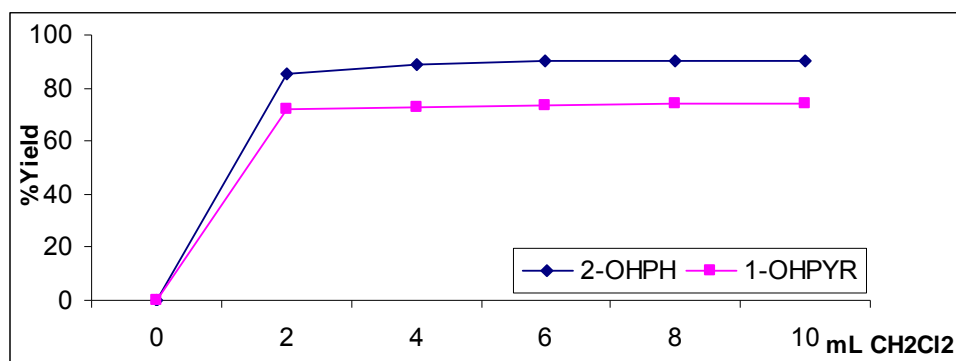


Figura I. 7. Variación de los rendimientos de los OHPAH's en función del volumen de eluyente

Con los cartuchos de SiO₂ no se obtuvieron resultados satisfactorios para el OHPYR. Los resultados de ambos compuestos se muestran en la Tabla I.9. Esto puede ser debido a que el carácter más polar de la sílice produzca una fuerte retención del OHPYR, inhibiendo la elución posterior con DCM

Tabla I. 9. Rendimientos obtenidos con los MSPE de relleno de SiO₂

| Si 6 mL CH ₂ Cl ₂ | | |
|---|--------------------|-----|
| | R _m (%) | s |
| OHPH | 90 | 10 |
| OHPYR | 1.7 | 1.2 |

1.3 ETAPA DE DERIVATIZACION DE LOS NPAH's

En el Capítulo 2, Apdo. 6.3, se describen los dos métodos de derivatización “off line” empleados para llevar a cabo la reducción de los NPAH's. Ambos métodos se basan en el empleo de un reactivo reductor capaz de transformar los derivados nitrados en amino compuestos fluorescentes.

El método de derivatización con NaBH₄ fue seleccionado en principio por ser más sencillo e implicar una menor manipulación de la muestra. Por otra parte, el método de NaHS, involucra la manipulación de sustancias más tóxicas y agresivas que favorecen un deterioro más rápido de la columna cromatográfica.

Para optimizar la etapa de derivatización utilizando NaBH₄, se realizaron varios experimentos con patrones preparados en metanol (100 ng.mL⁻¹). Los parámetros a optimizar fueron la cantidad de NaBH₄ y el tiempo de reducción. En la Figura I.8(A) se observan los cuatro experimentos llevados a cabo variando la cantidad de NaBH₄ empleada para la derivatización. Como se puede observar, las cantidades más aceptables están en torno a 0.05-0.1 g del reactivo derivatizante. En cuanto al tiempo de reacción, como muestra la Figura I.8 (B), entre 1 y 2 horas de reposo en ausencia de luz es tiempo suficiente para obtener buenos resultados en la reducción de los compuestos. No obstante, se obtuvo una reducción considerable en la señal analítica del NPyr cuando el tiempo de reposo se prolongó a las tres horas y aún mayor cuando se incrementó a cuatro.

Resultados similares se obtuvieron para el caso del NFl. Como consecuencia se estableció como tiempo óptimo para producir la derivatización 1 hora manteniendo en la oscuridad.

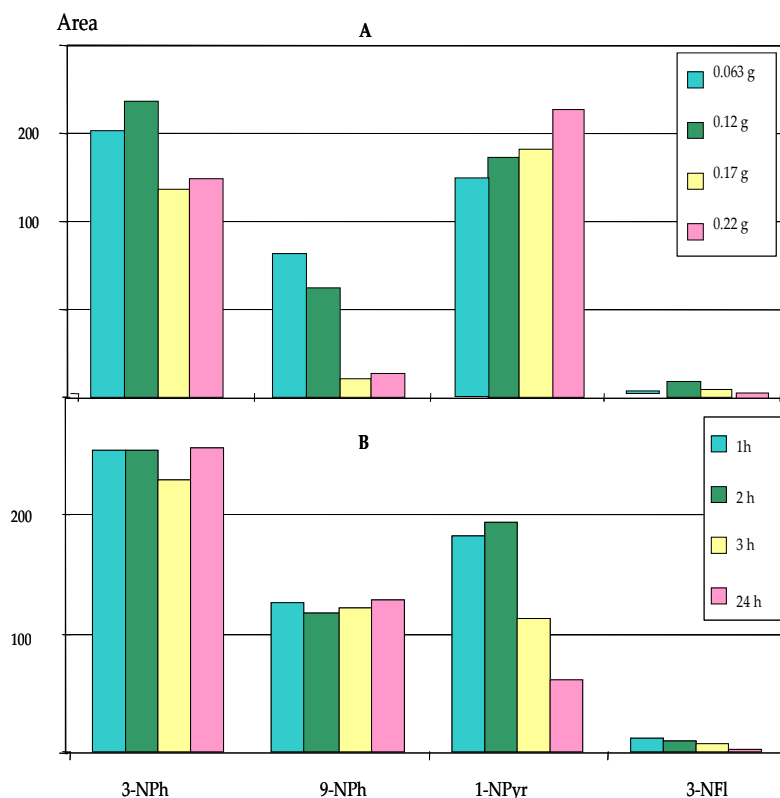


Figura I. 8. Optimización de las variables de la reacción de derivatización.

1.4 ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO

1.4.1 PAH's

Las condiciones de operación del detector de fluorescencia se recogen en la Tabla I.10, en la que se incluyen las longitudes de onda de excitación/emisión (λ) y los tiempos de retención (t_r) característicos de los compuestos de interés.

Tabla I. 10. Condiciones de operación del detector de fluorescencia

| Tiempo min | λ exc nm | λ em nm | Compuestos analizados |
|------------|------------------|-----------------|---------------------------|
| 0 | 280 | 320 | Na, Ace, F |
| 13.10 | 250 | 360 | Ph |
| 14.05 | 250 | 370 | An |
| 15.45 | 240 | 460 | Fl |
| 16.35 | 250 | 370 | Pyr |
| 19.10 | 270 | 390 | BaA, Cry |
| 21.50 | 300 | 430 | BbF, BkF, BaP, DBA, BghiP |

En cuando a las condiciones operativas de la bomba cromatográfica, en la Tabla I.11 se recopilan las optimizadas para el análisis de los PAH's. Un cromatograma

representativo obtenido en estas condiciones a partir de una disolución de 50 ng.mL⁻¹ se muestra en la Figura I.9.

Tabla I. 11. Condiciones de operación de la bomba cuaternaria

| Tiempo min | Acetonitrilo % | Agua % |
|------------|----------------|--------|
| 0 | 45 | 55 |
| 2 | 45 | 55 |
| 25 | 100 | 0 |
| 30 | 100 | 0 |
| 32 | 45 | 55 |
| 37 | 45 | 55 |

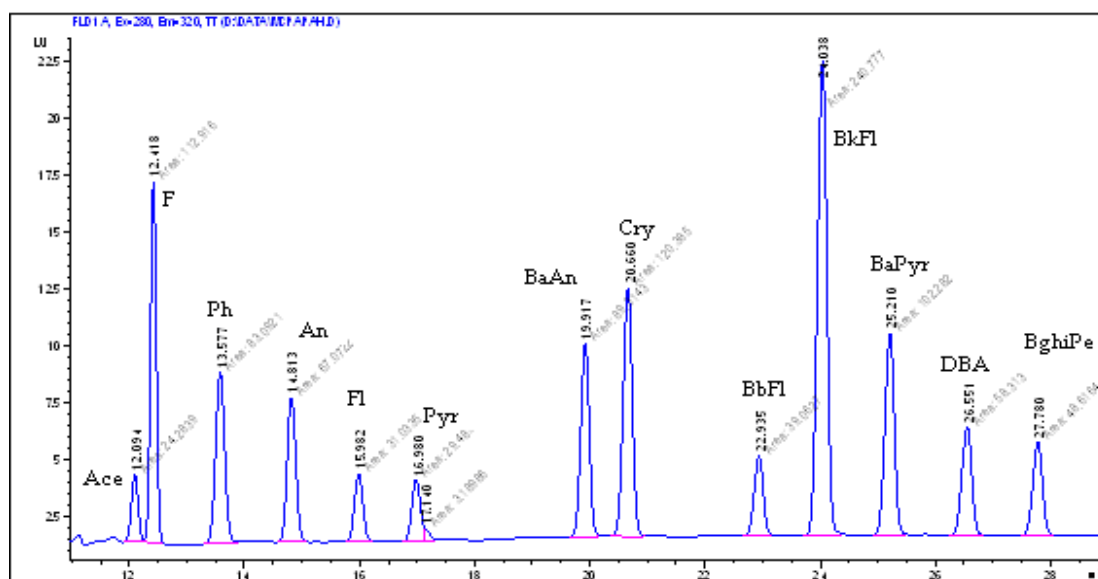


Figura I. 9. Cromatograma correspondiente al análisis de una disolución patrón que contenía los PAHs de interés en concentración de 50 ng.mL⁻¹.

1.4.2 NPAH's

La Tabla I.12 recopila las longitudes de onda seleccionadas para el análisis de los compuestos de interés. Los picos cromatográficos en las muestras se identificaron mediante comparación del tiempo de retención y de los datos espectrales entre patrones y disoluciones de muestras, como se indica en el Apartado de validación de metodología.

Tabla I. 12. Longitudes óptimas para cada familia

| COMPUESTOS | $\lambda_{\text{EXCITACION}}$ | λ_{EMISION} |
|------------|-------------------------------|----------------------------|
| NNa's | 243 | 429 |
| NPh's | 247 | 430 |
| NPyr's | 372 | 445 |
| NFl | 295 | 515 |

La adición de un modificador tipo ácido orgánico implica una mejora significativa de la separación y resolución cromatográfica de los compuestos amino derivados (Hayakawa et al., 2002; Kamiura et al., 1991; Kuo et al., 2003). Ello se debe a que la adición a la fase móvil de un modificador de carácter iónico, como el ácido acético, aporta un contraíón de carga opuesta a los aminoderivados, dando como resultado una especie neutra que es retenida en el relleno de la fase inversa.

Así, la fase móvil empleada fue acetonitrilo-(agua-ácido acético 1%) (Portet-Koltalo et al., 2008), obteniéndose picos bien resueltos, con incrementos del 10% en las áreas correspondientes de 3-amino fenantreno y 9-amino fenantreno, tras la comparación con la fase acuosa. La columna utilizada fue una Eclipse XDB-C18 (150x4.6 cm), de dimensiones más reducidas, lo que permitió acortar el tiempo de análisis y mantener una buena separación entre picos.

Las condiciones cromatográficas optimizadas son las que se detallan a continuación:

- Temperatura: 36.9°C
- Volumen de inyección: 25 µL
- Caudal: 1.0 mL.min⁻¹
- Tiempo de análisis (Stoptime): 15 minutos
- Condiciones de operación de la bomba:

Tabla I. 13. Condiciones de la bomba cuaternarias

| t_{Rmin} | %ACETONIT | % AGUA/Ác. ACÉTICO 1% |
|------------|-----------|--------------------------|
| 0 | 50 | 50 |
| 2 | 50 | 50 |
| 10 | 70 | 30 |
| 12 | 50 | 50 |
| 15 | 50 | 50 |

La Figura I.10 incluye un cromatograma típico correspondiente a un patrón de 100 ng .L⁻¹ de los compuestos de interés y registrado según las condiciones descritas.

La separación selectiva entre los isómeros del nitro-naftaleno y del nitro-pireno no se pudo conseguir, ni siquiera utilizando la columna de 25 cm. Adicionalmente, 1-aminopireno y 3-aminofluoranteno coeluyeron de la columna cromatográfica. Debido a ello, se realizaron dos análisis consecutivos en cada muestra aplicando diferentes longitudes de onda y comprobando la ausencia de señal analítica del compuesto que co-eluía.

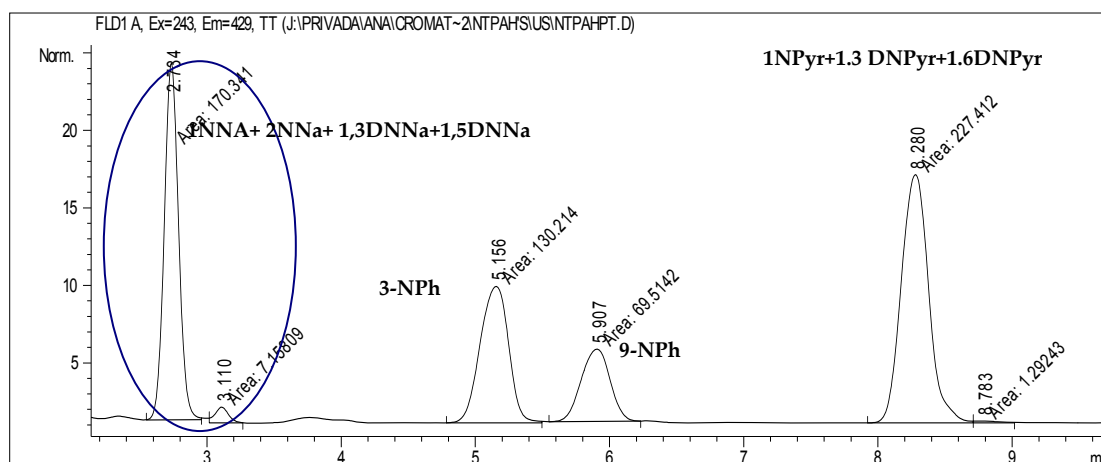


Figura I. 10. Cromatograma correspondiente al análisis de una disolución patrón que contenía los nitroderivados de interés en concentración de 100 ng.mL⁻¹

1.4.3 OHPAH's

Posteriormente se hicieron análisis con los dos compuestos en conjunto y se llegó a las condiciones que se detallan a continuación:

- Temperatura: 36-37°C
- Volumen de inyección: 25 µL
- Caudal: 1.0 mL.min⁻¹
- Tiempo de análisis: 7 minutos
- Condiciones de la bomba: Modo isocrático acetonitrilo/agua+ ácido acético 1%
- Longitudes de onda:

0-4.5 minutos λ : 259-386 nm. OHPH

4.5-7 minutos λ : 3742-388 nm. OHPYR

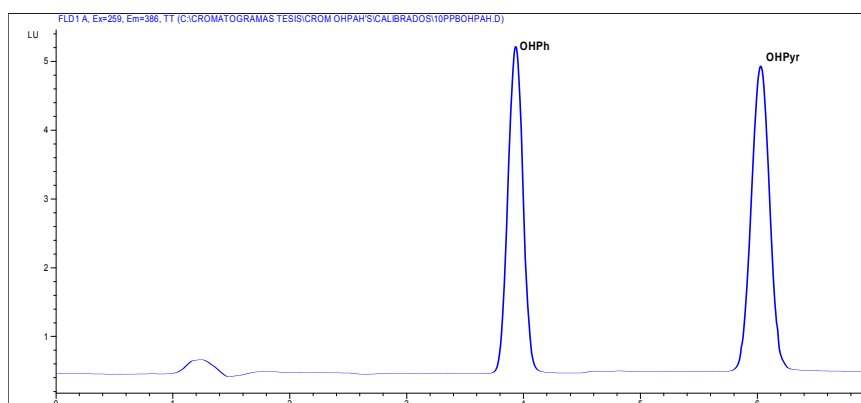


Figura I. 11. Cromatograma obtenido tras el análisis de una disolución patrón que contenía los derivados hidroxilados de interés en concentración de 10 ng.mL⁻¹

1.5 PARÁMETROS DE CALIDAD

1.5.1 INTERVALOS DE LINEALIDAD

1.5.1.1 PAH's

En el intervalo de concentraciones de 10 ng.mL⁻¹ a 1000 ng.mL⁻¹ la respuesta del detector fue lineal para todos los compuestos estudiados. La calibración de la instrumentación se basó en la utilización de, como mínimo, cuatro disoluciones de calibrado, preparadas a partir de las mezclas patrón (Capítulo 2, Apdo. 4), cubriendo el rango de concentraciones en el que la respuesta del detector fue lineal.

Para minimizar el error asociado a las determinaciones, se emplearon dos intervalos de concentración dependiendo de la señal analítica obtenida, concentraciones bajas (10-100 ng.mL⁻¹) y concentraciones altas (100-1000 ng.mL⁻¹) (Tabla I.14).

Tabla I. 14. Área y coeficientes de los compuestos de interés para las distintas rectas de calibrado

| áreas | 5-1000ppb | | | | | | | | | cc bajas | | | | | |
|-------|-----------|------|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|----------|-------|---------|------|-------|---------|
| | 5 | 5 | 10 | 25 | 50 | 100 | 250 | 500 | 1000 | m | b | r | m | b | r |
| Na | 0,76 | 0,77 | 1,5 | 3,4 | 6,6 | 14 | 32 | 68 | 134 | 0,13 | 0,02 | 0,99989 | 0,14 | 0,01 | 0,99989 |
| Ace | 2,2 | 1,8 | 3,5 | 8,3 | 17 | 34 | 82 | 174 | 341 | 0,34 | -0,13 | 0,99998 | 0,34 | 0,16 | 0,99998 |
| F | 8,5 | 8,3 | 16 | 39 | 81 | 162 | 384 | 802 | 1561 | 1,57 | 1,80 | 0,99998 | 1,62 | -0,18 | 0,99998 |
| Ph | 6,3 | 6,1 | 12 | 27 | 55 | 111 | 262 | 550 | 1087 | 1,09 | 0,10 | 0,99997 | 1,10 | 0,44 | 0,99997 |
| An | 4,5 | 4,6 | 8,7 | 20 | 41 | 81 | 192 | 404 | 802 | 0,80 | -0,22 | 1,00000 | 0,81 | 0,45 | 1,00000 |
| Fl | 2,5 | 2,5 | 4,7 | 11 | 22 | 44 | 105 | 219 | 434 | 0,43 | 0,04 | 1,00000 | 0,44 | 0,26 | 1,00000 |
| Pyr | 3,5 | 2,1 | 4,2 | 8,8 | 17 | 36 | 84 | 177 | 350 | 0,35 | 0,25 | 0,99998 | 0,35 | 0,63 | 0,99998 |
| BaAn | 6,5 | 6,5 | 12 | 28 | 59 | 118 | 280 | 588 | 1158 | 1,16 | 0,03 | 0,99998 | 1,18 | 0,11 | 0,99998 |
| Cry | 9,1 | 8,8 | 17 | 39 | 83 | 164 | 389 | 816 | 1604 | 1,61 | 0,57 | 1,00000 | 1,64 | 0,29 | 1,00000 |
| BbFl | 2,6 | 2,9 | 5,5 | 13 | 26 | 53 | 125 | 263 | 522 | 0,52 | -0,30 | 0,99999 | 0,53 | 0,02 | 0,99999 |
| BkFl | 17 | 18 | 34 | 80 | 166 | 331 | 780 | 1586 | 2865 | 2,90 | 26,03 | 0,99875 | 3,30 | 0,29 | 0,99875 |
| BaPyr | 8,5 | 7,1 | 13 | 31 | 65 | 129 | 304 | 642 | 1301 | 1,30 | -2,54 | 0,99817 | 1,28 | 0,62 | 0,99817 |
| DBA | 4,7 | 4 | 8,1 | 19 | 39 | 79 | 188 | 397 | 813 | 0,81 | -2,67 | 0,99999 | 0,79 | 0,10 | 0,99999 |
| BghiP | 4 | 3,3 | 7 | 14 | 29 | 59 | 140 | 298 | 656 | 0,65 | -5,45 | 0,99942 | 0,58 | 0,52 | 0,99942 |

1.5.1.2 NTPAH's

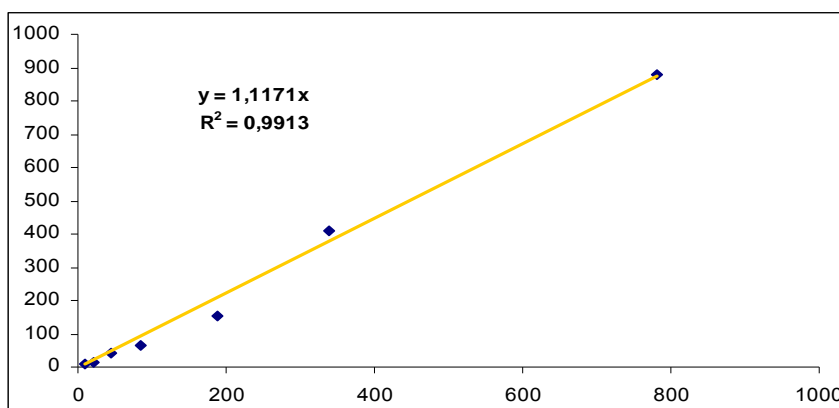
La calibración instrumental se basó en el mismo procedimiento que para los PAH's, cubriendo dos intervalos de concentración. En la Tabla I.15 podemos ver las constantes de la ecuación de la recta de calibrado de 10-1000 ng.mL⁻¹ para los dos reactivos de derivatización.

Tabla I. 15 Calibrado de los NPAH's con los dos reactivos de derivatización

| | NaHS | | | NaBH4 | | |
|-------|-------|--------|-------|-------|---------|-------|
| | m | b | r | m | b | r |
| NNa | 2,253 | 6,403 | 0,999 | 2,094 | -25,775 | 0,998 |
| 3-NPh | 0,674 | 1,490 | 0,998 | 0,836 | 10,438 | 0,999 |
| 9-NPh | 0,555 | -7,511 | 0,999 | 0,481 | -3,355 | 1,000 |
| NPyr | 3,099 | 11,900 | 1,000 | 3,591 | -2,250 | 0,999 |
| 3-NFI | 0,060 | 0,891 | 0,997 | 0,032 | 2,003 | 0,995 |

Mediante análisis de varianza se realizó un estudio comparativo entre las rectas de calibrado obtenidas tras aplicar los dos métodos de derivatización investigados y así comprobar posibles diferencias que pudieran afectar en la cuantificación final. A modo de ejemplo se incluyen los resultados de dicho estudio en el caso del 3NPh (Figura I.12)

Según se observa en la Tabla del análisis de varianza, el valor para F en las filas es significativamente diferente, valor lógico ya que se trata de las concentraciones medidas. El valor F para las columnas muestra que los dos calibrados dan resultados significativamente parecidos ya que $F < F$ crítico.



ANÁLISIS DE VARIANZA

| Origen de las variaciones | Suma de cuadrados | Grados de libertad | Promedio de los cuadrados | F | Probabilidad | Valor crítico para F |
|---------------------------|-------------------|--------------------|---------------------------|-------------|--------------|----------------------|
| Filas | 14,80622568 | 4 | 3,701556419 | 109,9712602 | 0,000242149 | 6,388232909 |
| Columnas | 0,015493397 | 1 | 0,015493397 | 0,460300523 | 0,534706192 | 7,708647421 |
| Error | 0,134637228 | 4 | 0,033659307 | | | |
| Total | 14,9563563 | 9 | | | | |

Figura I. 12. Análisis de varianza para las rectas de calibrado de los dos métodos.

Los resultados obtenidos no indicaron diferencias significativas para el resto de los nitroderivados estudiados, dejando constancia de la comparabilidad de los calibrados obtenidos mediante ambos métodos de derivatización.

1.5.1.3 OHPAH's

Para los OHPAH's el protocolo fue exactamente igual que para el resto de compuestos estudiados. En la Figura I.13 se representan los dos intervalos de concentración estudiados.

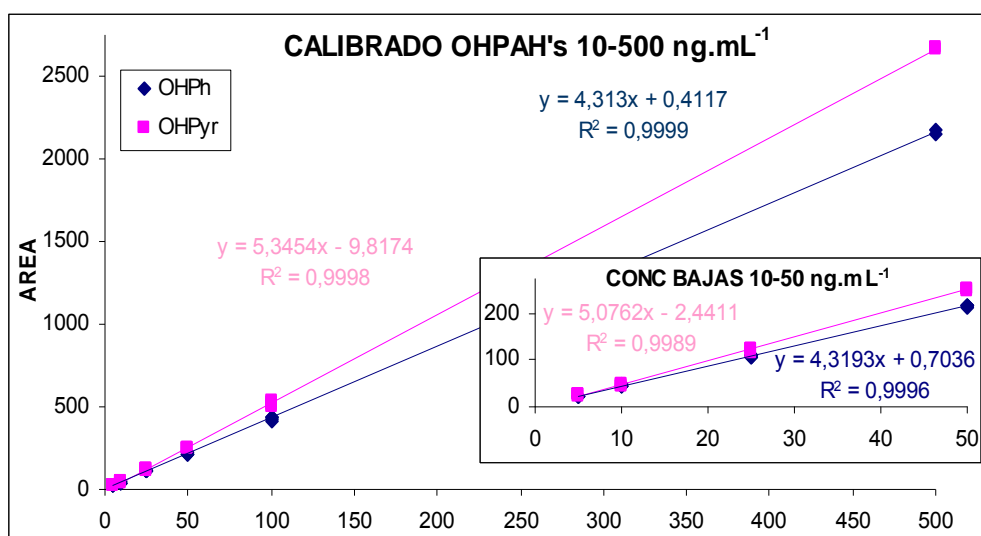


Figura I. 13. Calibrado obtenido para los OHPAH's

1.5.2 SENSIBILIDAD Y LÍMITES DE DETECCIÓN

15.2.1 PAH's

La sensibilidad del método, considerada como la pendiente de la recta de calibrado, se determinó a partir del ajuste por mínimos cuadrados de las respuestas obtenidas tras los análisis de disoluciones en concentraciones de 10, 25, 50, 100, 250, 500 y 1000 ng.mL⁻¹ de cada uno de los PAH's en estudio, al igual que los límites de detección instrumental, considerados como tres veces la desviación típica obtenida tras el análisis de una disolución con 5 ng.mL⁻¹.

Tabla I. 16. Límites de detección instrumental y repetibilidad para los PAH's

| Compuesto | Repetibilidad(%) | Sensibilidad calibrado | Mínima concentración detectable ng.mL ⁻¹ LD instrumental |
|-----------|------------------|---------------------------|--|
| Na | 6,1 | 0,14 | 2,5 |
| Ace | 7,5 | 0,32 | 2,0 |
| F | 5,7 | 1,4 | 0,10 |
| Ph | 4,2 | 1,0 | 0,10 |
| An | 6,2 | 0,80 | 1,5 |
| Fl | 6,6 | 0,40 | 0,30 |
| Pyr | 3,4 | 0,38 | 2,5 |
| BaAn | 4,0 | 1,1 | 2,0 |

| | | | |
|-------|-----|------|------|
| Cry | 6,1 | 1,5 | 2,0 |
| BbFl | 5,4 | 0,49 | 0,30 |
| BkFl | 4,5 | 2,7 | 0,30 |
| BaPyr | 7,. | 1,3 | 0,30 |
| DBA | 3,1 | 0,73 | 0,30 |
| BghiP | 6,8 | 0,58 | 0,90 |

La repetibilidad se dedujo a partir de los análisis de cuatro disoluciones en concentración 10 ng.mL^{-1} (Tabla I.16). Para calcular los límites de detección del método analítico se llevó a cabo el análisis de 4 muestras blanco. El límite de detección del método analítico se expresa en términos de concentración detectable por el equipo cromatográfico. Así, éste se ha deducido a partir de tres veces la desviación estándar de la respuesta del blanco, valor que es considerado como la respuesta o señal analítica registrada por el equipo y que es transformada o convertida en la concentración mínima detectable mediante la aplicación de la curva de calibrado.

Tabla I. 17. Límites de detección analíticos para los PAH's (ng.mL^{-1})

| Compuesto | Filtro | PUF |
|-----------|--------|-----|
| Na | 4.2 | 7.5 |
| Ace | 2.8 | 7.0 |
| F | 1.2 | 5.0 |
| Ph | 2.3 | 4.6 |
| An | 1.3 | 3.4 |
| Fl | 2.3 | 3.1 |
| Pyr | 2.4 | 6.2 |
| BaAn | 2.6 | 5.7 |
| Cry | 2.7 | 4.2 |
| BbFl | 2.1 | 4.4 |
| BkFl | 1.7 | 4.8 |
| BaPyr | 1.6 | 6.2 |
| DBA | 1.3 | 4.5 |
| BghiP | 1.9 | 6.2 |

1.5.2.2 NPAH's

La linealidad en la respuesta analítica se estudió utilizando disoluciones en concentraciones de 10, 25, 50, 100, 250, 500 ng.mL⁻¹ de cada compuesto nitro-derivado. Los límites de detección instrumental se dedujeron a partir del análisis de cuatro disoluciones de 2.5 ng.mL⁻¹, y la repetibilidad a partir de los análisis de seis disoluciones en concentración de 10 ng.mL⁻¹ (Tabla I.18), preparadas el mismo día.

Tabla I. 18. Límites de detección instrumental y repetibilidad para los NPAH's

| NPAHs | Repetibilidad(%) | Sensibilidad | Límite detección (ng mL ⁻¹) |
|-------|------------------|--------------|---|
| NNa | 6.0 | 2.3 | 2.3 |
| 3-NPh | 3.5 | 1.6 | 0.50 |
| 9-NPh | 3.3 | 0.67 | 0.75 |
| NPyr | 6.7 | 3.6 | 0.90 |
| 3-NFl | 14 | 0.17 | 1.0 |

El cálculo de los límites de detección del método analítico se llevó a cabo mediante el análisis de cuatro muestras blanco (Tabla I.19).

Tabla I. 19. Límites de detección analíticos de los NPAH's (ng.mL⁻¹)

| Compuesto | Filtro | PUF |
|-----------|--------|-----|
| NNa | 5.2 | 5.5 |
| 3-NPh | 3.5 | 4.1 |
| 9-NPh | 2.5 | 3.5 |
| NPyr | 2.5 | 3.2 |
| 3-NFl | 2.7 | 3.7 |

1.5.2.3 OHPAH's

Los límites de detección se calcularon a partir de la recta de calibrado de ambos compuestos, y fue calculada como tres veces la desviación típica obtenida del análisis de una disolución de 5 ng.mL⁻¹ (n=5). La sensibilidad, pendiente de la recta de calibrado, se dedujo a partir del ajuste por mínimos cuadrados de las respuestas obtenidas tras los análisis de disoluciones en concentraciones de 5, 10, 25, 50, 100, 250, y 500 ng.mL⁻¹ de cada uno de los OHPAH's. La repetibilidad del método se realizó mediante el análisis de cinco disoluciones de 5 ng.mL⁻¹.

Tabla I. 20. Límites de detección instrumental y repetibilidad para los OHPAH's

| OHPAHs | Repetibilidad(%) | Sensibilidad | Límite detección (ng/ml) |
|----------|------------------|--------------|--------------------------|
| 2-OH-Ph | 4.0 | 4.3 | 0.80 |
| 1-OH-Pyr | 4.0 | 5.3 | 1.2 |

En cuanto al límite de detección del método analítico, el análisis de 5 filtros blanco condujo a valores próximos a 5 ng mL⁻¹, establecidos como tres veces la desviación típica del valor medido.

Tabla I. 21. Límites de detección del método analítico para los OHPAH's

| Compuesto | Filtro | PUF |
|-----------|--------|-----|
| 2-OHPh | 4.5 | ** |
| 1-OHPyr | 4.3 | ** |

1.5.3 VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS ANALÍTICOS

Para la validación de los métodos optimizados, se llevaron a cabo diferentes estudios mediante análisis de materiales de referencia, participación en ejercicios intercomparativos y comparación de datos espectrales entre disoluciones patrón y extractos de las muestras de interés. En particular, se procedió para cada familia de compuestos, según se indica:

1.5.3.1 PAH's

Por una parte, se llevaron a cabo análisis, como mínimo por triplicado, de 3 materiales de referencia, correspondientes a SRM 1975: un extracto de partículas diésel (SRM1975), un material particulado diésel (SRM 2975) y un material particulado procedente de una zona urbana (SRM 1649a). En la Tabla I.22 se muestran las concentraciones obtenidas mediante nuestro método y los valores certificados. Como se puede apreciar no hay diferencias significativas en las concentraciones, por lo que nuestro método es válido para la determinación de PAH's.

La Unidad de Cromatografía del CIEMAT participa además regularmente en análisis intercomparativos de compuestos orgánicos en diversas matrices orgánicas.

Con el objetivo de ratificar la validez del sistema analítico para la determinación de PAH's en muestras de material particulado, se presentan los resultados obtenidos en el ejercicio intercomparativo "07CS2" del programa Quality Consult del 2007 y organizado por "Associazione per lo sviluppo della qualità ambientale". Este estudio implicaba la determinación de An, BbFl, BghiPe, BkFl, Cry, Ph, Fl, InP y Pyr en suelos contaminados.

Las concentraciones certificadas de los 9 PAH's evaluados en el estudio estaban comprendidas entre 0.16 – 149 mg.Kg⁻¹. Nuestro laboratorio, realizó el análisis de los PAH's mediante HPLC con detector de fluorescencia.

Tabla I. 22. Validación del método de análisis para PAH's

| Validación instrumental | | | Validación metodología analítica | | | |
|-------------------------|--------------------------|--|----------------------------------|--|--------------------------|---|
| SRM 1975 | | | SRM 2975 | | SRM 1649a | |
| PAH's | Valor medido | Certificado o ref. (µg.g ⁻¹) | Valor medido | Certificado o ref. (µg.g ⁻¹) | Valor medido | Certificado o ref. (µg.g ⁻¹) |
| Ph | 8.6±0.3 | 8.0 ± 0.2 | 16.5 ± 0.3 ₅ | 17 ± 3 | 4.6 ± 0.3 | 4.1 ± 0.4 |
| An | | | | | 0.5± 0.1 | 0.43 ± 0.08 |
| Fl | 13.5±0.5 | 13.5 ± 0.6 | 26.2 ± 0.6 | 27 ± 5 | 6.2 ± 0.1 | 6.5 ± 0.2 |
| Pyr | | | 1.1 ± 0.2 | 0.9 ± 0.2 | 6.6 ± 0.5 | 5.3 ± 0.2 ₅ |
| BaA | 0.06 ± 0.00 ₂ | 0.09 ± 0.01 ₅ | 0.45 ± 0.08 | 0.32 ± 0.07 | 2.07 ± 0.08 ₈ | 2.21 ± 0.07 |
| Cry | 2.16 ± 0.08 | 1.95 ± 0.07 | 5.2 ± 0.2 | 4.6 ± 0.2 | 3.2 ± 0.3 | 3.05 ± 0.06 |
| BbF | 3.2 ± 0.1 | 3.2 ± 0.1 | | | 5.0 ± 0.1 | 6.5 ± 0.6 |
| BkF | 0.144 ± 0.005 | 0.17 ± 0.05 | 0.55±0.09 ₆ | 0.68 ± 0.08 | 1.63 ± 0.03 ₂ | 1.91 ± 0.03 ₁ |
| BaP | | | 0.05±0.02 | 0.052 ± 0.005 | 1.7 ± 0.3 | 2.51 ± 0.08 ₇ |
| DBA | 0.086 ± 0.003 | 0.08±0.01 | | | 0.150 ± 0.007 | 0.29 ± 0.02 |
| BghiP | | | 0.32±0.11 | 0.498 ± 0.044 | | 4.0 ± 0.9 |
| | 0.110 ± | | | | | |
| Ind | 0.006 | 0.12±0.01 | | | | |

Para evaluar la calidad de nuestros resultados se representa el valor de Z-scores, definido de acuerdo con la siguiente expresión:

$$Z = \frac{(X_{\text{lab}} - X_{\text{ref}})}{\sigma}$$

Donde X_{lab} es la concentración obtenida en el laboratorio, X_{ref} es la concentración certificada y σ es la desviación estándar de la concentración certificada. En la Figura I.14 se presentan los resultados obtenidos.

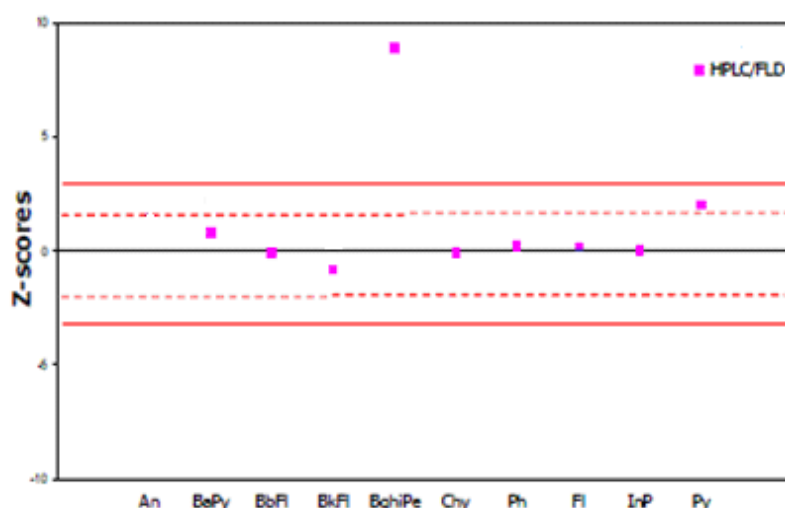


Figura I. 14. Resultados obtenidos en el estudio intercomparativo

Como puede observarse en la figura, los valores de Z-scores fueron inferiores a ± 2 , considerándose satisfactorios, excepto para el B(ghi)P que alcanzó valores muy elevados probablemente debido a interferencias por otros compuestos.

1.5.3.2 NPAH's

Para estos compuestos se llevó a cabo el análisis del material de referencia consistente en un extracto de partículas diésel (SRM1975) con valores certificados para 1,2-nitronaftaleno y 1-nitropireno, material particulado diésel (SRM2975) con valores certificados sólo de 1-nitropireno y del material particulado procedente de una zona urbana (SRM 1649b) con valores certificados de 3-nitrofenantreno, 9-nitrofenantreno, 1-nitropireno y 3-nitrofluoranteno.

Además, se realizó un estudio comparativo mediante adquisición de espectros de excitación y emisión entre disoluciones patrón y extractos de las muestras de interés, para la verificación de los picos cromatográficos en las muestras de análisis. Se llevaron a cabo

análisis, como mínimo por triplicado, de los materiales de referencia indicados previamente, cuyos resultados finales se presentan en la Tabla I.23.

Tabla I. 23. Validación del método de análisis para NPAH's

| Validación instrumental | | |
|----------------------------------|---------------|---|
| SRM 1975 | | |
| NPAH's | Valor medido | Certificado o ref. ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) |
| 1,2-NNa | 0.020 | 0.013 ± 0.003 |
| 1-NPyr | 18 | 16.4 ± 0.2 |
| SMR 1649b | | |
| NPAH's | Valor medido | Certificado o ref. ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) |
| 3 NPh | 28 ± 4 | 22.1 ± 0.3 |
| 9 NPh | 1.4 ± 0.2 | 1.8 ± 0.1 |
| 1 NPyr | 120 ± 10 | 71.8 ± 1.3 |
| 3 NFl | 120 ± 16 | 4.6 ± 0.1 |
| Validación metodología analítica | | |
| SRM 2975 | | |
| NPAH's | Valor medido | Certificado o ref. ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) |
| 1 NPyr | 34 ± 9 | 36 |

Los resultados estuvieron dentro de los límites de dispersión establecidos para 3-nitrofenantreno y 9-nitrofenantreno correspondientes al análisis del material SRM1649b y para el 1-nitropireno tras los análisis de los materiales SRM1975 y SRM2675. Sin embargo, se obtuvieron diferencias significativas en los resultados de los análisis de 1-nitropireno y 3-nitrofluoranteno del material SRM1649b. En el caso del 1-nitro pireno y comparando con los resultados obtenidos tras los análisis del material SRM2975, cabe señalar:

- Por una parte el material SRM2975 sólo presenta valores certificados para este nitro derivado, característico de emisiones diésel.
- Por otra, el material SRM1649b tiene origen en un aire urbano con muy bajos niveles de concentración, los cuales implican errores de medida más elevados.

Estas observaciones indicarían la existencia de interferencias positivas debido a la medida conjunta de otros isómeros que eluyen de la columna cromatográfica a estos tiempos de retención. Análogamente, las discrepancias en los resultados correspondientes a las medidas del 3-nitrofluoranteno pueden deberse a la falta de suficiente resolución para la separación selectiva de otros isómeros de nitrofluoranteno.

Se llevó a cabo adicionalmente un estudio comparativo entre los espectros de emisión y excitación registrados para los compuestos nitrados de interés con el fin de verificar la asignación del pico cromatográfico por tiempo de retención. Los espectros de referencia se registraron a partir de disoluciones patrón y los correspondientes a las muestras se adquirieron a partir del análisis de extractos con los mayores contenidos de concentración de los compuestos. Solo en el caso de nitronaftaleno no llegó a generarse suficiente señal analítica para el registro del correspondiente espectro.

En las Figuras que se presentan a continuación se muestran los espectros obtenidos para cada familia de NPAH's:

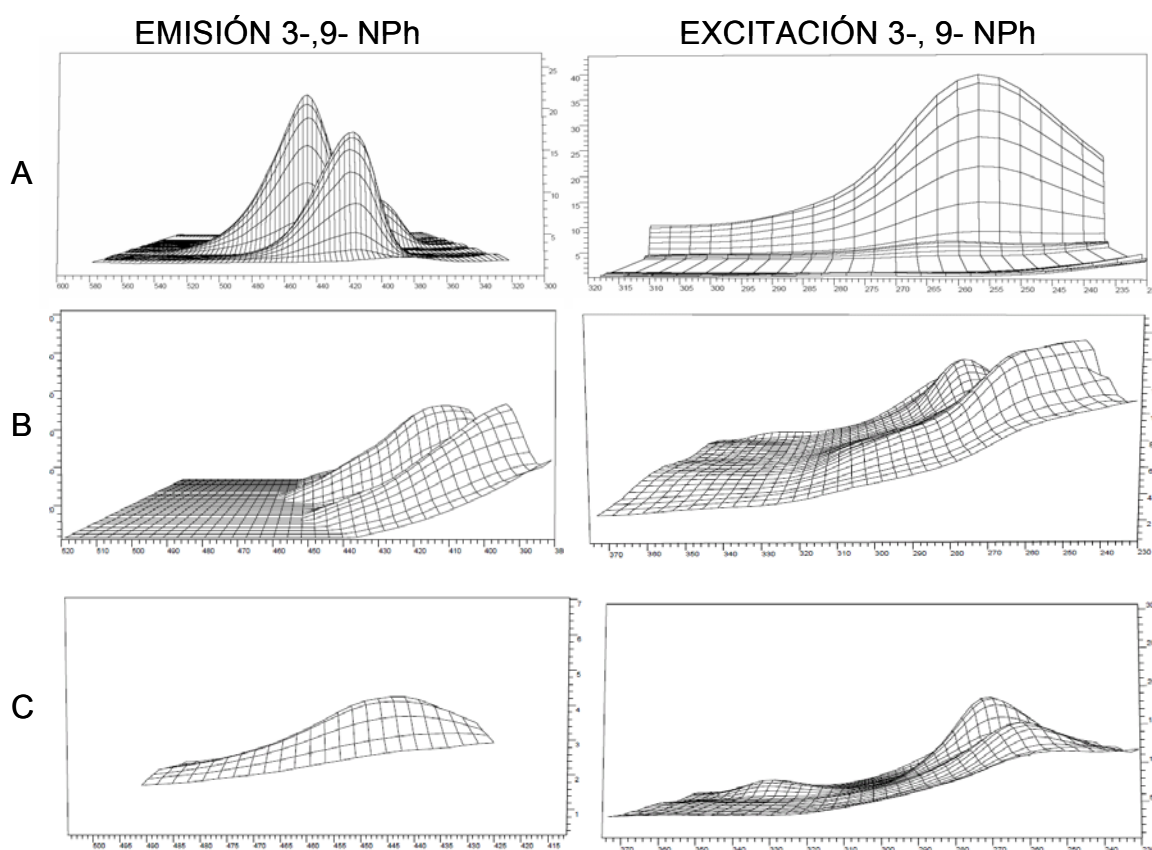


Figura I. 15. Espectros de emisión y de excitación de 3-nitrofenantreno y 9-nitrofenantreno, respectivamente, patrón (A) y un extracto de muestra PM₁₀ (B) y PM_{2.5} (C).

**El espectro de emisión obtenido tras el análisis de la muestra de PM_{2.5} corresponde solo al pico cromatográfico de 9-nitrofenantreno

En la Figura I.15 se presentan, los espectros de **emisión** correspondientes al análisis de una disolución patrón de $1 \mu\text{g.mL}^{-1}$ de 3-nitrofenantreno y 9-nitrofenantreno respectivamente (A), y un extracto de muestra PM_{10} (B) y $\text{PM}_{2.5}$ (C). Las condiciones experimentales incluyeron una longitud de onda de excitación fija en 254 nm con barrido de longitudes de onda desde 300 a 500 nm. Los espectros correspondientes a la **excitación**, en la parte derecha, del de 3-nitrofenantreno y 9-nitrofenantreno, de un patrón de $1 \mu\text{g.mL}^{-1}$ (A) y de una muestra de PM_{10} (B) y $\text{PM}_{2.5}$ (C). Las condiciones experimentales incluyeron una longitud de onda de emisión fija en 410 nm con barrido de longitudes de onda desde 230 a 375 nm (solo pudo registrarse el espectro correspondiente a 9-nitrofenantreno en el extracto de la muestra de $\text{PM}_{2.5}$ debido a los bajos niveles medidos en dichas muestras).

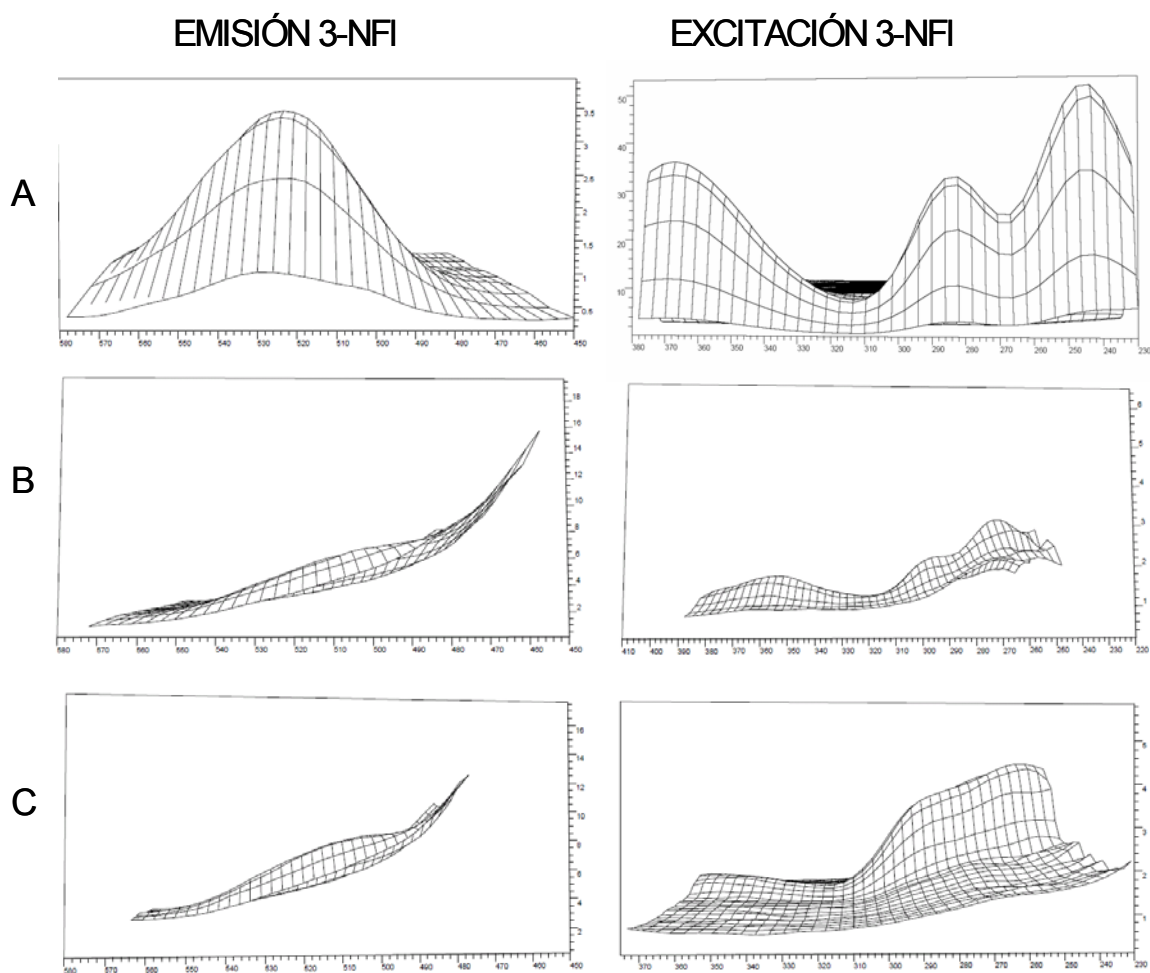


Figura I. 16. Espectros de emisión y excitación correspondientes al análisis de una disolución patrón conteniendo $1 \mu\text{g.mL}^{-1}$ de 3-nitrofluoranteno (A) y un extracto de muestra PM_{10} (B) y $\text{PM}_{2.5}$ (C).

En la Figura I.16 se muestran los espectros de emisión y excitación obtenidos para 3-nitrofluoranteno. (A) análisis de una disolución patrón de $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ de 3-nitrofluoranteno, (B) extracto de muestra PM_{10} (B) y $\text{PM}_{2.5}$ (C). Las condiciones experimentales para los espectros de emisión incluyeron una longitud de onda de excitación fija en 244 nm con barrido de longitudes de onda desde 450 a 580 nm. Para los espectros de excitación las condiciones experimentales incluyeron una longitud de onda de excitación fija en 528 nm con barrido de longitudes de onda desde 220 a 410 nm.

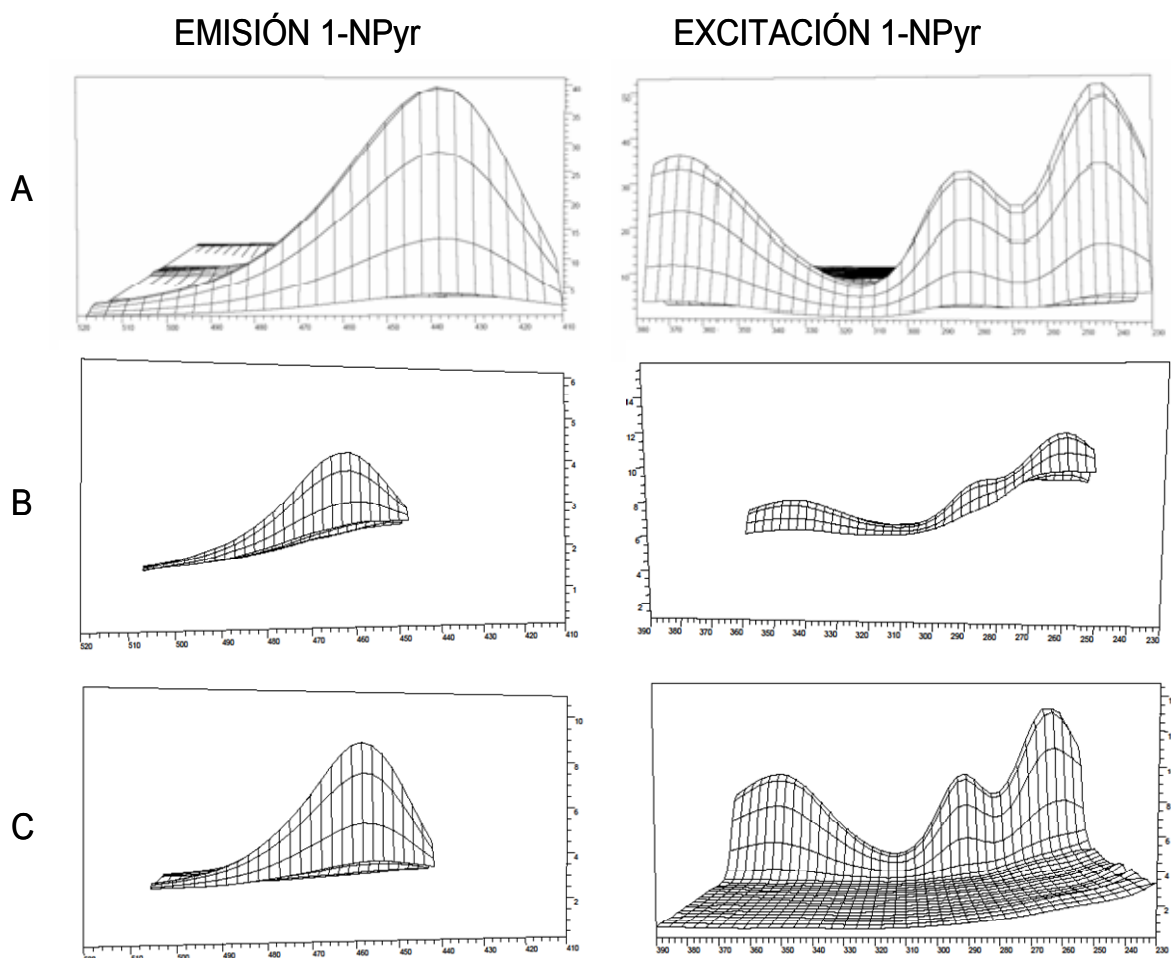


Figura I. 17. Espectros de emisión y excitación correspondientes al análisis de una disolución patrón conteniendo $1 \mu\text{g.mL}^{-1}$ de 1-nitropireno (A) y un extracto de muestra PM_{10} (B) y $\text{PM}_{2.5}$ (C).

En la Figura I.17 se muestran los espectros de emisión y excitación obtenidos para 1-nitropireno. (A) análisis de una disolución patrón de $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ de 1-nitro pireno, (B) extracto de muestra PM_{10} (B) y de muestra de $\text{PM}_{2.5}$ (C). Las condiciones experimentales para los espectros de emisión incluyeron una longitud de onda de excitación fija en 370 nm con barrido de longitudes de onda desde 410 a 520 nm. Para los espectros de

excitación las condiciones experimentales incluyeron una longitud de onda de excitación fija en 450 nm con barrido de longitudes de onda desde 320 a 390 nm.

1.5.3.3 OHPAH's

Ante la carencia de materiales de referencia con valores certificados de estos compuestos, se llevó a cabo un estudio comparativo mediante variación de longitudes de onda de excitación y emisión entre disoluciones patrón y extractos de las muestras de interés.

Los espectros obtenidos se incluyen en las Figuras I.18 e I.19. Como se puede observar, los espectros de excitación y emisión de las muestras son similares a los de la disolución patrón.

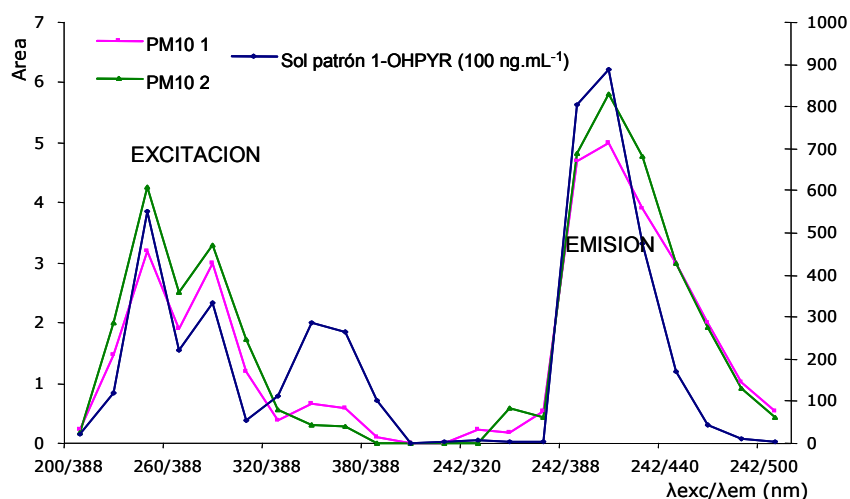


Figura I. 18. Variación de las longitudes de onda de excitación y emisión de 1-OHPyr, obtenidas para una disolución patrón de 100 ng.mL⁻¹ y dos extractos de muestra PM₁₀.

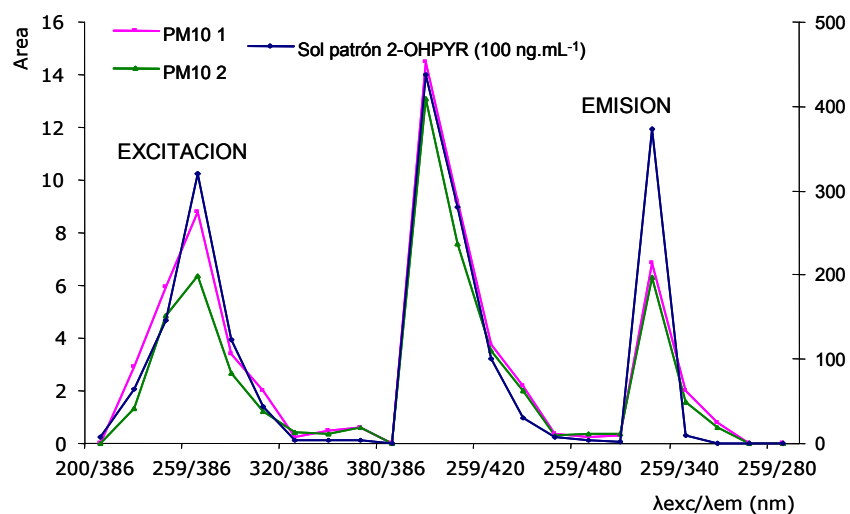


Figura I. 19. Variación de las longitudes de onda de excitación y emisión del 2-OHPPh, obtenidas tras el análisis de un patrón de 100 ng.mL⁻¹ y dos extractos de muestra PM₁₀.

1.6 APLICACIÓN AL ANÁLISIS DE MUESTRAS AMBIENTALES

1.6.1 Extracción de muestras

Para el análisis de los filtros cargados con aerosol, cada uno de los mismos se dividió en dos mitades similares y fueron identificados mediante pesada en balanza de precisión. Una de las mitades se empleó para el análisis de PAH's y NPAH's y la otra se reservó para el análisis de OHPAH's. El método de análisis de las muestras de fase particulada se llevó a cabo mediante extracción asistida con microondas para la determinación de PAH's y de los NPAH's (Capítulo 2, Aptdo. 6.1), aplicando un solo ciclo de extracción con 20 mL de DCM. Las Figuras I.20-I.22 muestran cromatogramas representativos de los análisis efectuados a partir de extractos de filtros cargados con muestras de aire.

Los cromatogramas se caracterizaron por líneas base limpias, libres de interferencias y buena resolución de los picos de interés, en general, en el caso de la determinación de los hidrocarburos aromáticos policíclicos, a excepción de la zona de elución de BaAn y Cry. Para los nitroderivados, sin embargo, se obtuvieron picos cromatográficos peor definidos, principalmente para el caso de nitronaftaleno y nitrofluoranteno.

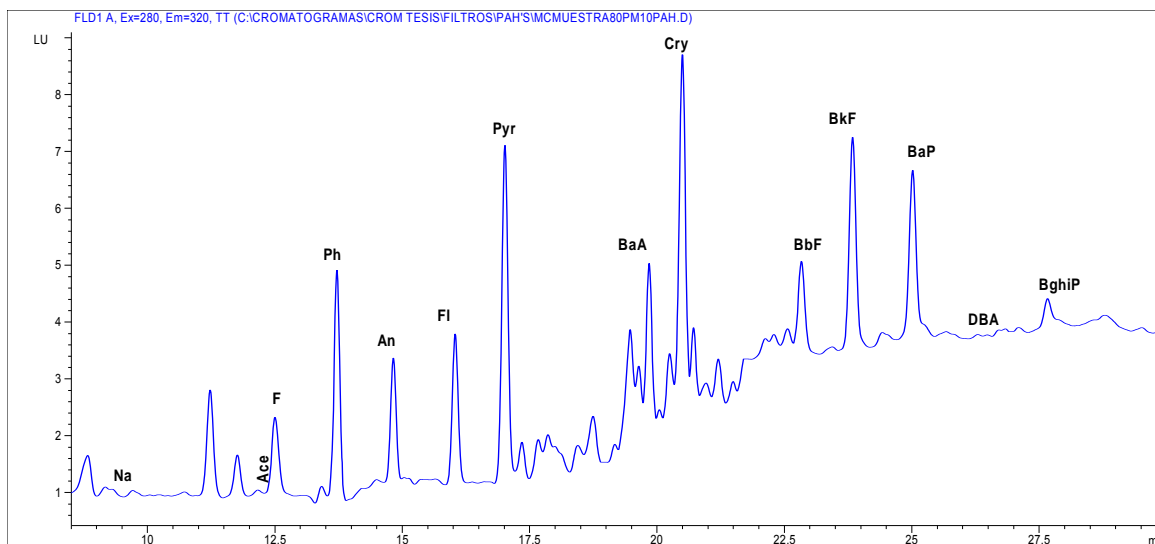


Figura I. 20. Cromatograma representativo del análisis de una muestra de aire ambiente recogida en filtro para la determinación de los PAH's considerados de interés.

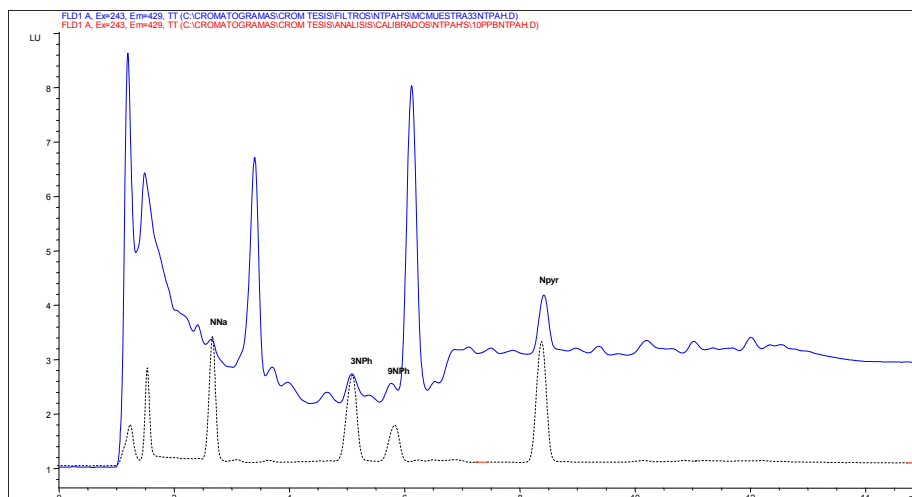


Figura I. 21. Cromatograma representativo del análisis de una muestra de aire ambiente recogida en filtro para la determinación de los NNa, NPh, NPyr considerados de interés.

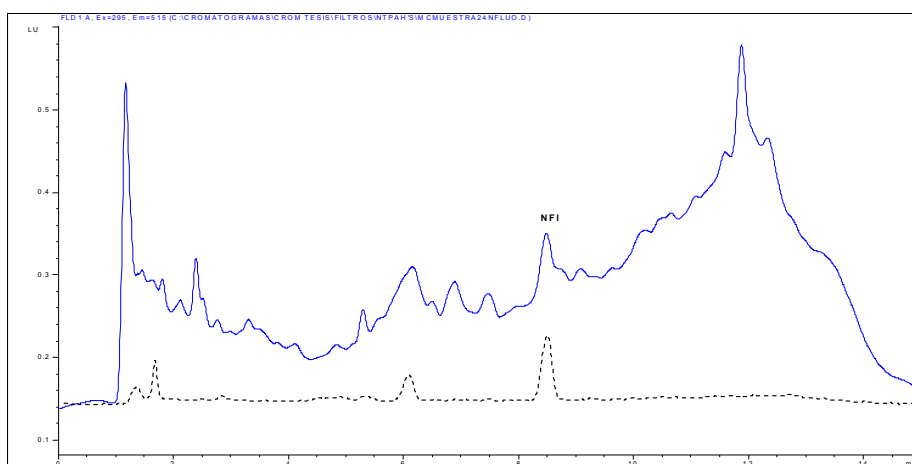


Figura I.22. Cromatograma representativo del análisis de una muestra de aire ambiente recogida en filtro para la determinación de NFl.

Para la extracción de los OHPAH's se emplearon 15 ml de metanol, mediante un solo ciclo de USE, durante 20 minutos en tubos roscados cerrados y envueltos con papel de aluminio, con adición de hielo al baño de ultrasonidos para evitar degradaciones y volatilizaciones de la muestra, como ya se ha indicado previamente. Un cromatograma representativo del análisis de una muestra de aerosol para la determinación de los derivados hidroxilados se recoge en la Figura I.23. Como puede apreciarse, se consiguió buena resolución cromatográfica, obteniendo una línea base limpia.

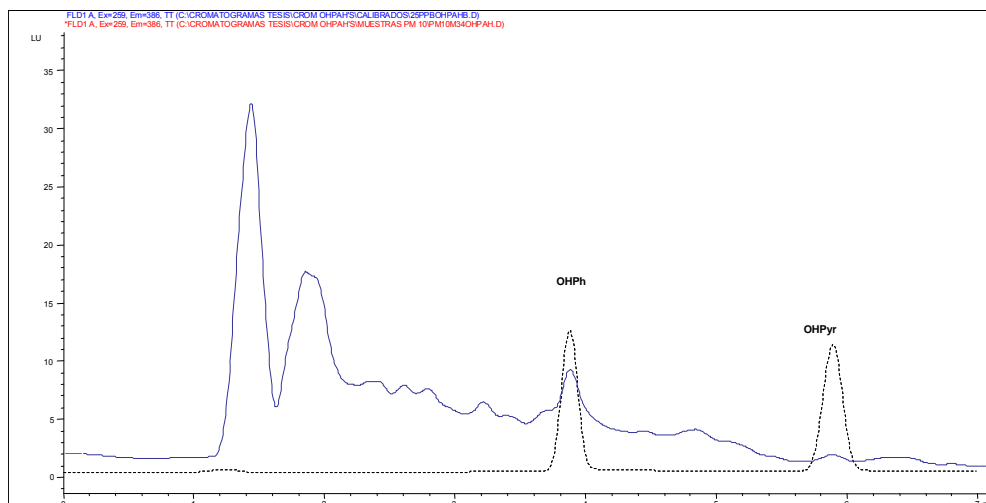


Figura I.23. Cromatograma representativo del análisis de una muestra de aire ambiente recogida en filtro para la determinación de los OHPAH's de interés.

Se realizaron ensayos mediante adición de patrón en concentración conocida a muestras reales para valorar el efecto de la matriz en los rendimientos de extracción de las tres familias de compuestos. Los resultados fueron igual de satisfactorios que con los patrones.

Para los PUF se realizó la misma operación que para los filtros, se marcaron con patrones de concentración conocida y se obtuvieron rendimientos de extracción análogos a los patrones.

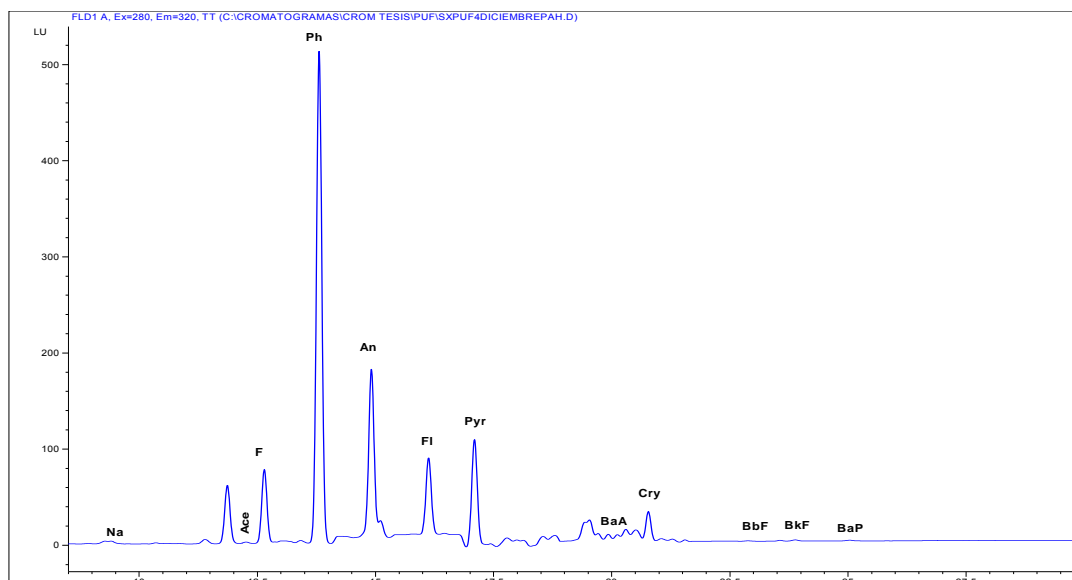


Figura I.24. Cromatograma representativo del análisis de una muestra de aire ambiente recogida en cartucho de poliuretano para la determinación de los PAHs considerados de interés.

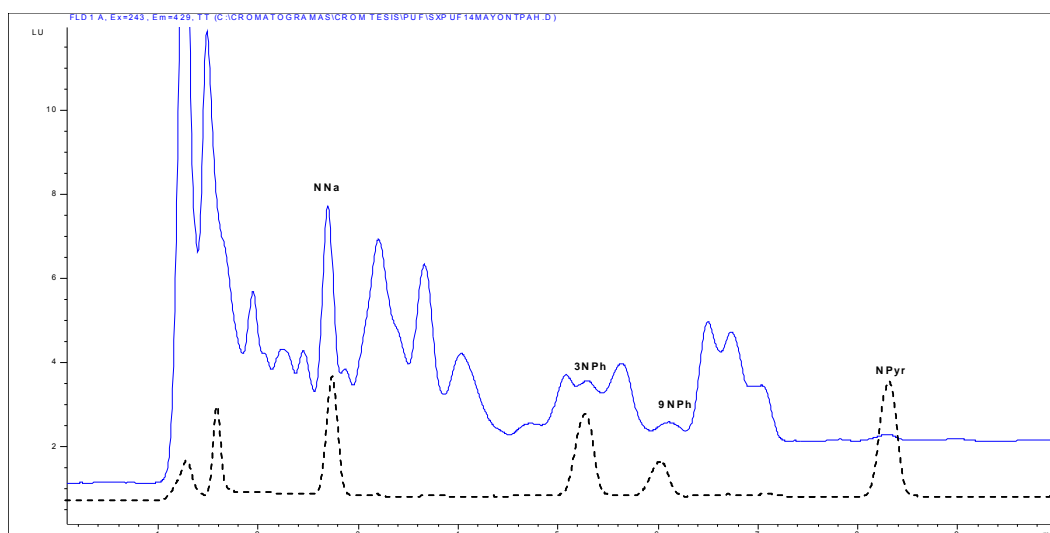


Figura I.25. Cromatograma representativo del análisis de una muestra de aire ambiente recogida en cartucho de poliuretano para la determinación de los NNa, 3NPh, 9NPh y NPyr.

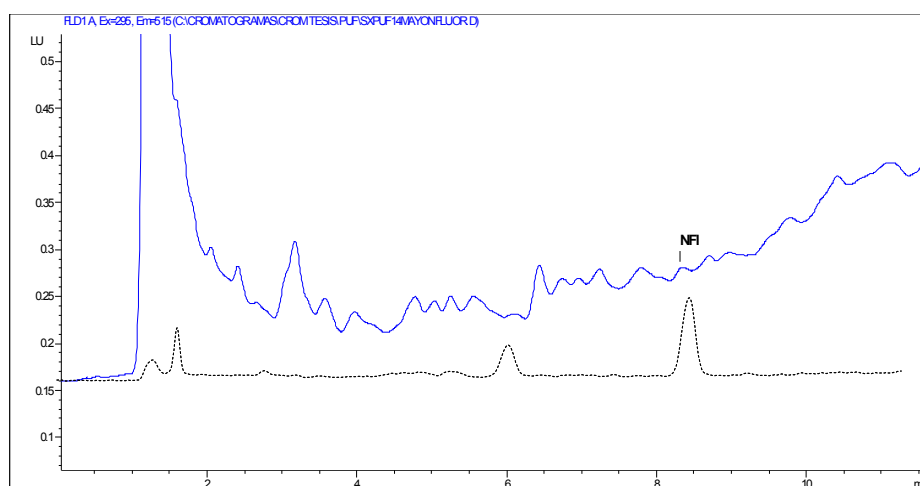


Figura I.26. Cromatograma representativo del análisis de una muestra de aire ambiente recogida en cartucho de poliuretano para la determinación de los NFl.

Un estudio comparativo entre los análisis de las muestras para la determinación de PAH's y NPAH's con/sin etapa previa de purificación no mostró diferencias en cuanto a la identificación, sin conseguir mejoras en el perfil de las líneas base de los cromatogramas obtenidos. Asimismo, no se obtuvieron diferencias en cuanto a la cuantificación final de los picos cromatográficos correspondientes (Figura I.27). Por tanto, se decidió prescindir de la etapa de purificación del extracto, lo que supuso una gran simplificación del método de análisis y reducción del tiempo necesario para el mismo, además de la reducción en la manipulación de las muestras que conlleva la posibilidad de pérdidas de analito y contaminación de las mismas.

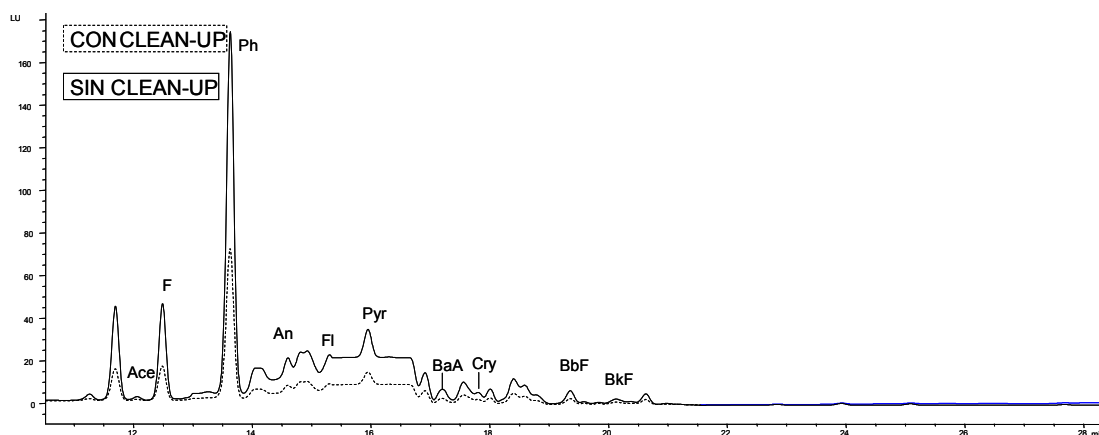


Figura I.27. Cromatogramas representativos del análisis de una muestra de aire ambiente recogida en cartucho de espuma de poliuretano para la determinación de PAHs de interés para el estudio de la influencia de la etapa de purificación durante el tratamiento de las muestras.

**La reducción de la señal analítica del cromatograma obtenido tras la etapa de clean-up se corresponde con el efecto de dilución de la disolución analizada.

Los análisis cromatográficos se realizaron según se detalla en este Capítulo, Apdo 1.4, identificándose todos los compuestos aromáticos policíclicos considerados de interés en la memoria, sobre la base de su representatividad medioambiental en cuanto a abundancia y toxicidad.

Cabe señalar que la cuantificación final de los compuestos en los extractos correspondientes a los tres tipos de muestras estudiadas, se realizó considerando siempre el correspondiente blanco de control.

CAPITULO 3. RESULTADOS. Parte II

| | |
|--|------------|
| CAPITULO 3. RESULTADOS. Parte II | 133 |
| PARTE II. ESTUDIO SOBRE LAS INCERTIDUMBRES ASOCIADAS AL METODO DE DETERMINACION DE PAC's SELECCIONADOS EN MUESTRAS DE AIRE AMBIENTE | 137 |
| 1 INTRODUCCIÓN | 137 |
| 1.1 ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO..... | 138 |
| 1.2 ANÁLISIS DEL MATERIAL DE REFERENCIA..... | 138 |
| 1.3 TRATAMIENTO DE LA MUESTRA | 139 |
| 2. EVALUACIÓN DE LAS COMPONENTES DE INCERTIDUMBRE | 140 |
| 2.1 ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO..... | 140 |
| 2.1.1 Incertidumbre asociada a la disolución preparada del patrón de calibrado (u_{2Cpat}) | 140 |
| 2.1.1.1 Incertidumbre de la disolución original ($u_{2Cstock}$) | 141 |
| 2.1.1.2 Incertidumbre en la dilución de la disolución original (u_{2F})..... | 141 |
| 2.1.2 Incertidumbre asociada a la estimación de la concentración aplicando la recta de calibrado ($u_{2Xproceso}$)..... | 145 |
| 2.1.2.1 Incertidumbre asociada al tipo de señal (u_{2y}) | 146 |
| 2.1.2.2 Incertidumbre asociada a la ordenada en el origen (u_{2b}) y la pendiente (u_{2m})..... | 146 |
| 2.2 ANÁLISIS DE MATERIAL DE REFERENCIA | 150 |
| 2.3 ETAPA DE TRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS DE AIRE..... | 153 |
| BIBLIOGRAFIA | 158 |

PARTE II. ESTUDIO SOBRE LAS INCERTIDUMBRES ASOCIADAS AL METODO DE DETERMINACIÓN DE PAC's SELECCIONADOS EN MUESTRAS DE AIRE AMBIENTE

1. INTRODUCCION

En este capítulo se presenta un estudio sobre la evaluación de las principales contribuciones de incertidumbre asociadas al método de determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH's) y algunos de sus derivados por cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) con detección de fluorescencia en muestras de aire ambiente en una zona semi-urbana del área de Madrid.

El principal objetivo fue proporcionar una medida de las dispersiones de los valores de concentración medidos y por tanto de la fiabilidad de dichos resultados. Este capítulo se divide en una breve introducción en la que se describen las principales contribuciones de incertidumbre asociadas a la metodología analítica, una estimación matemática de dichas componentes de incertidumbre, y por último, un apartado donde se realizó un cálculo global de incertidumbres y distribución de los compuestos de interés según su volatilidad en las principales contribuciones medidas.

El objetivo de las medidas fue estudiar la dispersión de los resultados obtenidos tras la determinación de PAH's y derivados seleccionados en muestras de aire ambiente. El método es aplicable a 13 hidrocarburos aromáticos policíclicos, 5 nitro-derivados y 2 hidroxilados con niveles comprendidos entre 5 ng.mL⁻¹ y 50 ng.mL⁻¹. Las componentes de incertidumbre básicamente tienen su origen en:

1. Análisis cromatográfico (proceso de calibrado)
2. Análisis de material de referencia (proceso de validación método)
3. Tratamiento de la muestra (proceso de extracción)

La Figura II.1 incluye un esquema con las principales contribuciones de incertidumbre que se han considerado de interés en el presente informe. El cálculo correspondiente se ha realizado en base a las recomendaciones dadas por la Guía Eurachem/Citac (EURACHEM/CITAC, 2000) y ENAC (ENAC.LC/02, 1998) y a los

cálculos previamente desarrollados en nuestro laboratorio (García-Alonso et al., 2001, 2002; S. García-Alonso, 2008).

CONTRIBUCIONES INCERTIDUMBRE

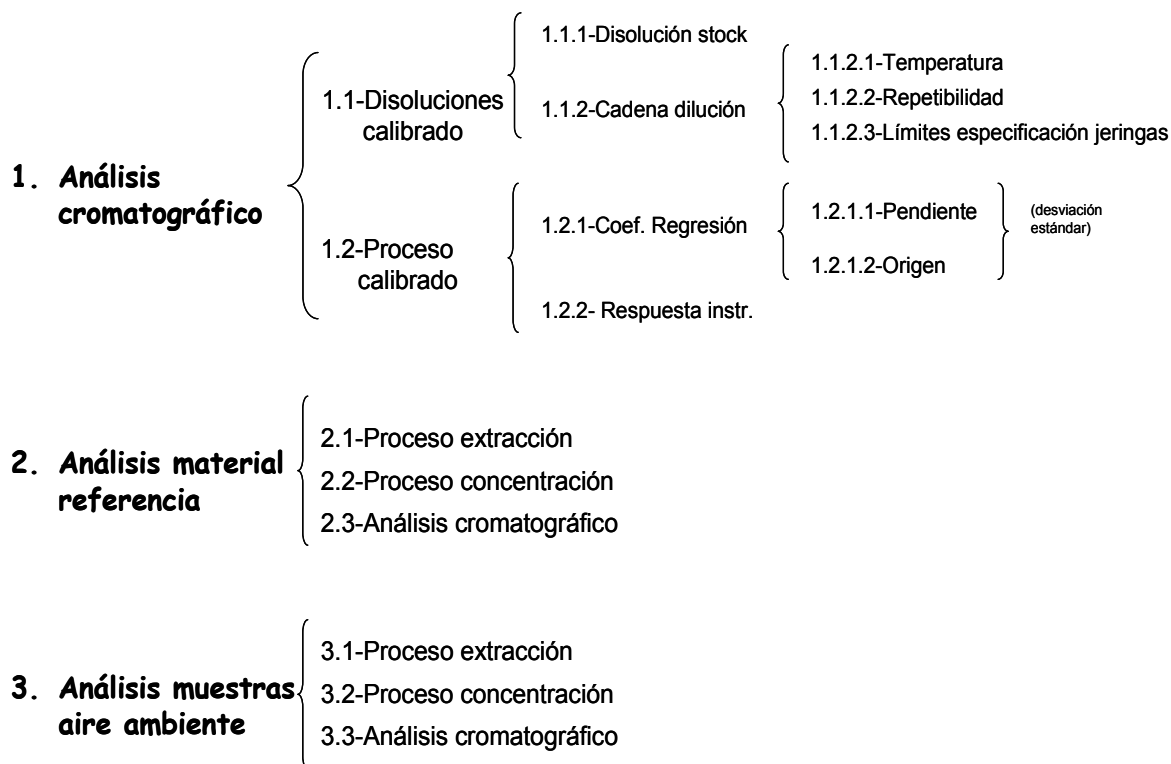


Figura II. 1. Principales contribuciones de incertidumbre estudiadas en la metodología de análisis de muestras contaminadas por PAH's.

1.1 ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO

La incertidumbre asociada se estudió tras el análisis de 5 disoluciones de calibrado con concentraciones de los PACs seleccionados según se indica a continuación. Cada una de estas disoluciones se preparó por cuadruplicado.

1.2 ANÁLISIS DEL MATERIAL DE REFERENCIA

Se emplearon los siguientes materiales de referencia:

- SRM 1975: Extracto de partículas diésel. Incluye valores de concentración de referencia para 18 isómeros nitro PACs. Standard Reference Material Diesel Particulate Extract.

- SRM 2579: Material particulado diesel/matrices similares. Standard Reference Material Diesel Particulate Matter (Industrial Forklift)
- SRM 1649: Material particulado procedente de una zona urbana. Standard Reference Material Diesel Particulate Matter (Urban dust)

Las condiciones de tratamiento y análisis fueron las mismas que las aplicadas durante el análisis de las muestras de aire ambiente de interés en este trabajo.

El cálculo de incertidumbres asociadas se realizó considerando la contribución asociada a la preparación del propio material de referencia, que viene suministrada por el proveedor, y aquella evaluada tras el análisis de un número de alícuotas de dicho material en el laboratorio. El valor del rendimiento de extracción así deducido tiene contribuciones principalmente del propio proceso de extracción del material de referencia, de posibles pérdidas por evaporación, por ejemplo durante la etapa de concentración, y de la medida cromatográfica.

A efectos de verificar la trazabilidad de los resultados obtenidos, lo más adecuado es que las muestras de rutina sean similares, utilizado en cuanto a niveles de concentración y tipo de matriz con el material de referencia. Debido a ello, el material que mejor se ajustaba en este estudio fue el SRM1649, procedente de un ambiente típicamente urbano. No obstante, se ha considerado de interés el estudio de matrices más complejas como los SRM1975 y SRM2975 por proceder de matrices diésel, con mayor dificultad para la extracción analítica de estos compuestos (Piñeiro et al, 2002) y que deben afectar incrementando la variabilidad de los resultados obtenidos.

1.3 TRATAMIENTO DE LA MUESTRA

Finalmente, se procedió a la estimación de incertidumbres asociadas al análisis de muestras reales de aire ambiente. Concretamente, se cuartearon muestras de un cartucho de espuma de poliuretano, un filtro cargado con partículas $PM_{2.5}$ y otro cargado con partículas PM_{10} . Cada uno de los cuarteos se analizó como muestras individuales.

Considerando una contribución de tipo A y estimando la componente de incertidumbre a partir de la desviación típica relativa se llevó a cabo el estudio de incertidumbres. Análogamente al análisis del material de referencia, el valor así deducido

incluía la componente del proceso de extracción de la muestra contaminada, etapa de concentración y medida cromatográfica.

2. EVALUACIÓN DE LAS COMPONENTES DE INCERTIDUMBRE

2.1 ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO

La determinación de la concentración se llevó a cabo mediante el empleo de una recta de regresión:

$$y = mx + b$$

Donde:

- x es la concentración de la disolución de PAH's de interés
- m - b , son los coeficientes de la pendiente y ordenada en el origen, respectivamente, para la recta de calibrado

Por tanto, la concentración del PAH en estudio se obtiene según:

$$x = \frac{y - b}{m}$$

Y la incertidumbre de la concentración (u_x) tiene las contribuciones:

- debida a la preparación de los patrones empleados,
- debida al proceso de calibración y ajuste de la recta de calibrado.

Las dos últimas contribuciones están relacionadas en la incertidumbre del proceso de medida y , por tanto, con las de la señal, ordenada y pendiente (u_y , u_b y u_m). Estas contribuciones se engloban en la siguiente ecuación como $u^2_{x\text{proceso}}$:

$$u_x = \sqrt{u^2_{Cpat} + u^2_{x\text{proceso}}}, \text{ es decir:}$$

$$u^2_{\text{analcrom}} = \frac{u^2_x}{x^2} = \frac{u^2_{Cpat}}{C^2_{pat}} + \frac{u^2_{Cx}}{Cx^2}$$

2.1.1 Incertidumbre asociada a la disolución preparada del patrón de calibrado (u^2_{Cpat})

La disolución patrón se preparó a partir de una disolución patrón inicial con una determinada incertidumbre de concentración y las diluciones sucesivas aportaron otra

incertidumbre. Por tanto, hay que considerar la incertidumbre de preparación y la de la disolución original:

$$C_{\text{pat}} = C_{\text{stock}} \cdot \frac{V_o}{V_f} = \frac{C_{\text{stock}}}{F}$$

Donde:

- C_{stock} , es la concentración de la disolución de partida en la preparación de patrones
- F , es el factor de dilución y que viene dado por el cociente entre el volumen final y el volumen inicial de dicha dilución (V_f/V_o).

La incertidumbre asociada según la ley de propagación de incertidumbres será:

$$\frac{u^2_{C_{\text{pat}}}}{C^2_{\text{pat}}} = \frac{u^2_{C_{\text{stock}}}}{C^2_{\text{stock}}} + \frac{u^2_F}{F^2}$$

En relación a la etapa de preparación de los patrones de calibrado, la incertidumbre asociada a la preparación de la disolución patrón original y a la cadena de dilución fueron consideradas como las principales contribuciones.

2.1.1.1 Incertidumbre de la disolución original ($u^2_{C_{\text{stock}}}$)

La incertidumbre asociada a la preparación de esta disolución de partida, en concentración $10 \mu\text{g.mL}^{-1}$, fue suministrada por la casa comercial responsable de su certificación, como $\pm 1\%$ (PAH Mix 9, OHPAH, NPAHs, Dr. Ehrenstörfer, $10 \mu\text{g.mL}^{-1}$):

$$\frac{u^2_{C_{\text{stock}}}}{C^2_{\text{stock}}} = \left(\frac{0.2}{10} \right)^2 = 0.0004$$

2.1.1.2 Incertidumbre en la dilución de la disolución original (u^2_F)

Las tres principales fuentes de incertidumbre en la cadena de dilución son:

- La temperatura
- Los límites de especificación de las jeringas utilizadas ($u^2_{\text{especificación}}$)
- La repetibilidad ($u^2_{\text{repetibilidad}}$)

A –Temperatura

Durante las diluciones, la temperatura será esencialmente constante, de modo que se considera que sus efectos se anulan en cada paso de dilución; esto es, el factor de dilución no variará con la temperatura. Respecto a las contribuciones debidas a la repetibilidad y la variación en los límites de especificación, deben ser determinadas y combinadas para cada tipo de jeringa utilizada.

B – Límites de especificación

Las desviaciones típicas se obtuvieron considerando una distribución rectangular a partir de la especificación de precisión del fabricante (± 0.01):

$$u^2_{\text{especificación}} = \left(\frac{0.01}{\sqrt{3}} \right)^2 = (0.0058)^2$$

C - Repetibilidad

La mayor fuente de incertidumbre en la etapa de dilución proviene básicamente de la repetibilidad de las jeringas utilizadas y para su cálculo ($u^2_{\text{repetibilidad}}$), se empleó el valor de la desviación estándar ($s_{\text{repetibilidad}}$) deducida a partir de 6 repeticiones de pesada y utilizando las cuatro jeringas empleadas en la preparación de patrones (Tabla I.1):

$$u_{\text{repetibilidad}} = w \cdot \frac{s_{\text{repetibilidad}}}{\sqrt{n}}, \text{ siendo}$$

- $s_{\text{repetibilidad}}$, la desviación estándar debida al proceso de repetibilidad de pesada.
- n , n° de medidas experimentales
- w , factor de corrección de la desviación estándar muestral (Tabla II.2), que permite la estimación de la desviación estándar poblacional cuando el número de medidas es muy pequeño ($n < 10$)

Tabla II. 1. Parámetros de incertidumbre asociada al uso de las cuatro jeringas utilizadas en la preparación de patrones

| Capacidad jeringa (μL) | desv. Típica (g) | $u_{\text{repetibilidad}}$ ($w \cdot s / \sqrt{n}$) | u^2_{balanza} | $u^2_{\text{especificación}}$ | u^2_v | $(u_{vi}/V_i)^2$ |
|---|---------------------|--|------------------------|-------------------------------|----------|------------------|
| 50 | 0.17 | 9.1E-02 | 1.04E-09 | 3.36E-05 | 8.31E-03 | 3.33E-06 |
| 250 | 0.91 | 4.8E-01 | 1.04E-09 | 3.36E-05 | 2.30E-01 | 3.69E-06 |
| 500 | 1.3 | 6.8E-01 | 1.04E-09 | 3.36E-05 | 4.62E-01 | 1.85E-06 |
| 1000 | 2.2 | 1.2 | 1.04E-09 | 3.36E-05 | 1.39 | 1.39E-06 |

Tabla II. 2. Valores del factor de corrección de la desviación estándar muestral

| Nº medidas (n) | Factor corrección (w) |
|-------------------|--------------------------|
| 2 | 7.0 |
| 3 | 2.3 |
| 4 | 1.7 |
| 5 | 1.4 |
| 6 | 1.3 |
| 7 | 1.3 |
| 8 | 1.2 |
| 9 | 1.2 |

Por otra parte, las seis medidas realizadas por pesada implican considerar también la incertidumbre asociada a la balanza utilizada. Y para calcular dicha contribución (u^2_{balanza}) debe incluirse las componentes debidas a la calibración, resolución y deriva entre calibraciones. Como no fue posible obtener el correspondiente certificado de calibración, la contribución de incertidumbres asociadas a las pesadas con la balanza se estimó a partir del valor de resolución (0.00005) y de deriva (± 0.00005). Así, conociendo el intervalo máximo de variación y considerando una distribución rectangular en la que el valor de la incertidumbre vendrá dado por:

$$\frac{(a/2)}{\sqrt{3}}, \text{ de donde:}$$

$$u^2_{\text{balanza}} = u^2_{\text{resolución}} + u^2_{\text{deriva}} = \frac{(a/2)^2}{3} + \frac{(b/2)^2}{3}$$

Siendo “a” el intervalo del valor de resolución de la balanza y “b” el intervalo de deriva entre calibraciones. Realizando las operaciones correspondientes:

$$u^2_{\text{balanza}} = \frac{(0.000025)^2}{3} + \frac{(0.00005)^2}{3} = 10^{-9}$$

En total, se consideró por tanto:

$$u^2_v = u^2_{\text{balanza}} + u^2_{\text{repetibilidad}} + u^2_{\text{especificación}}$$

y cuyos resultados se recogen en la Tabla II.1.

Además, para obtener las incertidumbres de cada paso de dilución, se aplicó un factor obtenido a partir de los volúmenes de las jeringas utilizadas. Es decir, en cada paso de dilución existe una incertidumbre asociada a los volúmenes iniciales y finales según:

$$F = \frac{V_f}{V_o}$$

Donde:

- V_f es el volumen final de dilución
- V_o es el volumen inicial
- F es el factor de dilución.

Por ejemplo, para una dilución 1:10, el factor es:

$$F_{10} = \frac{V_{500}}{V_{50}} = 10$$

Y la incertidumbre asociada está dada por:

$$\left(\frac{u_{F10}}{F_{10}} \right)^2 = \left(\frac{u_{V500}}{500} \right)^2 + \left(\frac{u_{V50}}{50} \right)^2$$

A partir de la Tabla II.1, puede calcularse el valor de esta componente:

$$\left(\frac{u_{F10}}{F_{10}} \right)^2 = \left(\frac{0.68}{500} \right)^2 + \left(\frac{0.0925}{50} \right)^2 = 5.29 \cdot 10^{-6}$$

$$u^2_{F10} = 5.29 \cdot 10^{-4}$$

Cuando sean necesarias 2 diluciones consecutivas, por ejemplo para una dilución 1:100, la concentración final del analito vendrá dada por:

$$C = \frac{C_{stock}}{F_{10} \cdot F_{10}}$$

Y la incertidumbre como:

$$\left(\frac{u_{Cpat}}{C_{pat}} \right)^2 = \left(\frac{u_{Cstock}}{C_{stock}} \right)^2 + \left(\frac{u_{F10}}{F_{10}} \right)^2 + \left(\frac{u_{F10}}{F_{10}} \right)^2$$

La Tabla II.3 recopila los resultados correspondientes a los parámetros estimados para deducir la componente de incertidumbre asociada a la preparación de las cinco disoluciones de calibrado.

Tabla II. 3.Parámetros utilizados para calcular las componentes de incertidumbre asociadas a la preparación de patrones de los compuestos de interés.

| Disolución | Conc (ng mL ⁻¹) | conc pat a diluir (ng mL ⁻¹) | Vo | Vf | (u _F /F) ² | (u _{Cpat} /C _{pat}) ² |
|------------|--------------------------------|--|-----|------|----------------------------------|---|
| 1 | 10 | D 1:100 (10000) | 50 | 500 | 1,55E-05 | 4,00E-04 |
| 2 | 25 | D 1:100 (10000) | 250 | 1000 | 1,54E-05 | 4,00E-04 |
| 3 | 50 | D 1:10 (10000) | 50 | 1000 | 9,89E-06 | 4,00E-04 |
| 4 | 100 | D 1:10 (10000) | 50 | 500 | 1,04E-05 | 4,00E-04 |
| 5 | 250 | D 1:10 (10000) | 250 | 1000 | 1,03E-05 | 4,00E-04 |

Como puede apreciarse, la contribución más importante provino de la preparación de la disolución patrón original, así la incertidumbre asociada con cada concentración de patrón (u_{Cstd}/C_{std}) fue estimado como 0.02 y fue usado para todos las disoluciones patrón en el intervalo de concentración estudiada.

2.1.2 Incertidumbre asociada a la estimación de la concentración aplicando la recta de calibrado ($u^2_{\chi_{proceso}}$)

Partiendo de la expresión de la concentración en función de los parámetros característicos de la recta de calibrado:

$$C_x = \frac{y - b}{m}$$

Es decir, la etapa de calibración tiene contribuciones de los coeficientes de regresión, y que fueron evaluadas a partir de la desviación estándar de la pendiente y la ordenada en el origen tras el análisis de una serie de cuatro niveles de concentración independientemente preparados y analizados durante un periodo de 3 meses (en total, cuatro puntos de cada nivel de concentración).

La incertidumbre asociada vendrá dada por:

$$u_{Cx}^2 = \frac{u_y^2}{m^2} + \frac{u_b^2}{m^2} + u_m^2 \cdot \frac{(y-b)^2}{m^4}$$

$$\frac{u_{Cx}^2}{Cx^2} = \frac{u_y^2}{(y-b)^2} + \frac{u_b^2}{(y-b)^2} + \frac{u_m^2}{m^2}$$

Donde y es el valor promedio de la respuesta analítica de las cinco alícuotas de disolución patrón, u_y es la incertidumbre ($w \cdot s_y / \sqrt{n}$) y aplicando la regresión lineal por mínimos cuadrados, b es la ordenada en el origen, u_b es la incertidumbre deducida de la desviación estándar (s_b), m es la pendiente y u_m es la incertidumbre deducida de (s_m).

2.1.2.1 Incertidumbre asociada al tipo de señal (u_y^2)

Según el proceso establecido, tiene una contribución de tipo A por la repetición del análisis e incluye las debidas a la propia muestra o proceso de tratamiento y repetibilidad del equipo. Viene dada, por tanto, por la ecuación:

$$u_y^2 = \left(w \frac{s_y}{\sqrt{n}} \right)^2$$

La repetibilidad de la respuesta analítica fue estimada a partir de los análisis de cinco alícuotas de una disolución patrón de 25 ng.mL⁻¹ para los PAH's y NPAH's (excepto para el 3-nitrofluoranteno para el que, dado su bajo factor de respuesta se empleó una disolución de 50 ng.mL⁻¹) y 10 ng.mL⁻¹ para los OHPAH's. Se calculó el correspondiente valor de desviación estándar a partir de las lecturas directas de la señal cromatográfica (s_y) y los resultados obtenidos se incluyen en la Tabla II.4.

2.1.2.2 Incertidumbre asociada a la ordenada en el origen (u_b^2) y la pendiente (u_m^2)

Proviene de las diferencias obtenidas en la calibración del equipo que son producidas por:

- Variación en la preparación de patrones
- Variación de la respuesta de la señal

- Ligeras desviaciones de la linealidad del equipo

Se pueden obtener a partir de los valores de s_b y s_m deducidas en la recta de calibrado y considerando una contribución de tipo A, de donde u_b y u_m vienen dados por:

$$u_b^2 = \left(w \frac{s_b}{\sqrt{n}} \right)^2 \quad u_m^2 = \left(w \frac{s_m}{\sqrt{n}} \right)^2 \text{ siendo "n" el nº de puntos de la recta.}$$

Tabla II. 4. Parámetros de incertidumbre y estadísticos asignados al proceso de medida cromatográfico

| | y | (s _y /y) | u ² _y |
|---------------|-------------------------------|---------------------|-----------------------------|
| PAHs | 25 ng..mL⁻¹ | | |
| Ace | 12 | 8.33E-02 | 2.72E-03 |
| F | 57 | 7.26E-02 | 2.07E-03 |
| Ph | 42 | 3.24E-02 | 4.12E-04 |
| An | 33 | 5.59E-02 | 1.22E-03 |
| Fl | 16 | 3.00E-02 | 3.53E-04 |
| Pyr | 16 | 5.06E-02 | 1.00E-03 |
| BaAn | 44 | 5.00E-02 | 9.80E-04 |
| Cry | 63 | 3.46E-02 | 4.69E-04 |
| BbFl | 20 | 3.36E-02 | 4.43E-04 |
| BkFl | 126 | 3.62E-02 | 5.14E-04 |
| BaP | 53 | 6.64E-02 | 1.73E-03 |
| DBA | 30 | 1.74E-02 | 1.19E-04 |
| BghiP | 27 | 4.48E-02 | 7.87E-04 |
| OHPAHs | 10 ng..mL⁻¹ | | |
| OH-Ph | 44 | 3.11E-02 | 7.05E-04 |
| OH-Pyr | 46 | 9.35E-02 | 6.30E-03 |
| NPAHs | 50 ng..mL⁻¹ | | |
| NNa | 23 | 3.67E-01 | 5.28E-02 |
| 3-NPh | 37 | 3.19E-01 | 3.99E-02 |
| 9-NPh | 14 | 3.66E-01 | 5.25E-02 |
| NPyr | 41 | 4.34E-01 | 7.38E-02 |
| 3-NFl | 8.1 | 1.42E-01 | 7.90E-03 |

Los parámetros estadísticos deducidos para cada recta de calibrado de los PAC's investigados se dan en la Tabla II.5.

Tabla II. 5. Parámetros estadísticos de las rectas de regresión lineal utilizados para el cálculo de incertidumbres asociadas al proceso de calibrado.

| | b | m | S_b | S_m | u_b | u_m |
|----------------|-----------|----------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| <i>PAHs</i> | | | | | | |
| Ace | 9.10E-01 | 4.50E-01 | 9.03E-01 | 1.50E-02 | 6.15E-01 | 2.12E-02 |
| F | 2.42 | 2.17 | 3.53 | 6.14E-02 | 9.15E-01 | 1.77E-02 |
| Ph | 2.50 | 1.54 | 1.09 | 1.90E-02 | 2.74E-01 | 7.70E-03 |
| An | 1.86 | 1.23 | 1.47 | 2.55E-02 | 4.94E-01 | 1.30E-02 |
| Fl | 1.30 | 0.59 | 0.55 | 9.48E-03 | 2.63E-01 | 1.00E-02 |
| Pyr | 2.09 | 0.55 | 1.04 | 1.80E-02 | 3.10E-01 | 2.05E-02 |
| BaAn | 2.34 | 1.67 | 1.98 | 3.44E-02 | 5.29E-01 | 1.29E-02 |
| Cry | 5.50 | 2.29 | 2.82 | 4.90E-02 | 3.20E-01 | 1.34E-02 |
| BbFl | 1.64 | 0.75 | 6.89E-01 | 1.20E-02 | 2.64E-01 | 1.00E-02 |
| BkFl | 10.3 | 4.63 | 4.56 | 7.93E-02 | 2.78E-01 | 1.07E-02 |
| BaP | 4.51 | 1.97 | 3.38 | 5.88E-02 | 4.69E-01 | 1.87E-02 |
| DBA | 1.97 | 1.12 | 7.13E-01 | 1.24E-02 | 2.26E-01 | 6.90E-03 |
| BghiP | 2.71 | 9.93E-01 | 9.80E-01 | 1.70E-02 | 2.27E-01 | 1.07E-02 |
| <i>OHPAHs</i> | | | | | | |
| OH-Ph | 7.04E-01 | 4.32E+00 | 6.52E-01 | 2.36E-02 | 7.88E-01 | 4.64E-03 |
| OH-Pyr | -2.44E+00 | 5.08E+00 | 1.22E+00 | 4.41E-02 | -4.25E-01 | 7.38E-03 |
| <i>NPAHs</i> | | | | | | |
| 1,2-NNa | -1.70E+01 | 2.08E+00 | 6.50E+00 | 1.10E-01 | -3.25E-01 | 4.49E-02 |
| 3-NPh | -3.13E+00 | 1.57E+00 | 3.71E+00 | 6.32E-02 | 1.01E+00 | 3.43E-02 |
| 9-NPh | -2.20E+00 | 6.77E-01 | 3.21E+00 | 5.47E-02 | 1.24E+00 | 6.87E-02 |
| 1-NPyr | -1.05E+01 | 2.56E+00 | 7.15E+00 | 1.22E-01 | -5.80E-01 | 4.04E-02 |
| 3-NFl | 3.65E-01 | 1.24E-01 | 1.01E+00 | 1.72E-02 | 2.35E+00 | 1.18E-01 |

Para estimar (y-b) se aplicaron las lecturas de las áreas registradas en la deducción de los parámetros de incertidumbre asignados al proceso de medida (Tabla II.4). Los resultados finales de las distintas contribuciones de incertidumbre en el proceso de calibrado se incluyen en la Tabla II.6.

Tabla II.6. Parámetros de incertidumbre asociados al proceso de calibrado del equipo cromatográfico en la determinación de PAH's

| | $u_y^2/(y-b)^2$ | $u_b^2/(y-b)^2$ | $u_m^2/(m)^2$ | $(u_{Cx})^2/C_x^2$ |
|----------------|-----------------|-----------------|---------------|--------------------|
| <i>PAH's</i> | | | | |
| Ace | 2.21E-05 | 3.08E-03 | 2.22E-03 | 5.32E-03 |
| F | 6.95E-07 | 2.81E-04 | 6.70E-05 | 3.47E-04 |
| Ph | 2.64E-07 | 4.81E-05 | 2.50E-05 | 7.30E-05 |
| An | 1.26E-06 | 2.52E-04 | 1.13E-04 | 3.66E-04 |
| Fl | 1.63E-06 | 3.20E-04 | 2.84E-04 | 6.14E-04 |
| Pyr | 5.17E-06 | 4.97E-04 | 1.38E-03 | 1.88E-03 |
| BaAn | 5.65E-07 | 1.61E-04 | 6.00E-05 | 2.18E-04 |
| Cry | 1.42E-07 | 3.10E-05 | 3.40E-05 | 6.60E-05 |
| BbFl | 1.31E-06 | 2.07E-04 | 1.81E-04 | 3.77E-04 |
| BkFl | 3.84E-08 | 5.77E-06 | 5.00E-06 | 1.10E-05 |
| BaP | 7.36E-07 | 9.35E-05 | 9.00E-05 | 1.84E-04 |
| DBA | 1.51E-07 | 6.50E-05 | 3.90E-05 | 1.04E-04 |
| BghiP | 1.33E-06 | 8.73E-05 | 1.17E-04 | 2.02E-04 |
| <i>OHPAH's</i> | | | | |
| OH-Ph | 3.76E-07 | 3.31E-04 | 1.15E-06 | 3.33E-04 |
| OH-Pyr | 2.67E-06 | 7.67E-05 | 2.12E-06 | 8.15E-05 |
| <i>NPAH's</i> | | | | |
| 1,2-NNa | 3.30E-05 | 3.60E-05 | 2.53E-04 | 3.22E-04 |
| 3-NPh | 2.60E-05 | 3.49E-04 | 2.61E-04 | 6.36E-04 |
| 9-NPh | 1.82E-04 | 3.07E-03 | 5.58E-03 | 8.83E-03 |
| 1-NPyr | 2.80E-05 | 6.90E-05 | 1.35E-04 | 2.31E-04 |
| 3-NFl | 1.050E-04 | 7.53E-02 | 4.14E-02 | 4.91E-02 |

La contribución global procedente de la calibración al proceso total de determinación de PAH's incluye por tanto la contribución con origen en la preparación de las correspondientes disoluciones de calibrado (Tabla II.7).

Tabla II.7. Componentes de incertidumbre del proceso de calibrado en las medidas cromatográficas de los PACs de interés.

| | $(u_{Cpat})^2/C_{pat}^2$ | $(u_{Cx})^2/C_x^2$ | u_x^2/x^2 | u_x/x (%) |
|----------------|--------------------------|--------------------|-------------|-------------|
| <i>PAHs</i> | | | | |
| Ace | 4.00E-04 | 5.32E-03 | 5.72E-03 | 7.6 |
| F | 4.00E-04 | 3.47E-04 | 7.47E-04 | 2.7 |
| Ph | 4.00E-04 | 7.30E-05 | 4.73E-04 | 2.2 |
| An | 4.00E-04 | 3.66E-04 | 7.66E-04 | 2.8 |
| Fl | 4.00E-04 | 6.14E-04 | 1.01E-03 | 3.2 |
| Pyr | 4.00E-04 | 1.88E-03 | 2.28E-03 | 4.8 |
| BaAn | 4.00E-04 | 2.18E-04 | 6.18E-04 | 2.5 |
| Cry | 4.00E-04 | 6.60E-05 | 4.66E-04 | 2.2 |
| BbFl | 4.00E-04 | 3.77E-04 | 7.77E-04 | 2.8 |
| BkFl | 4.00E-04 | 1.10E-05 | 4.11E-04 | 2.0 |
| BaP | 4.00E-04 | 1.84E-04 | 5.84E-04 | 2.4 |
| DBA | 4.00E-04 | 1.04E-04 | 5.04E-04 | 2.2 |
| BghiP | 4.00E-04 | 2.02E-04 | 6.02E-04 | 2.5 |
| <i>OHPAHs</i> | | | | |
| OH-Ph | 4.00E-04 | 3.33E-04 | 7.33E-04 | 2.7 |
| OH-Pyr | 4.00E-04 | 8.15E-05 | 4.82E-04 | 2.2 |
| <i>NPAHs</i> | | | | |
| 1,2-NNa | 4.00E-04 | 3.22E-04 | 7.22E-04 | 2.7 |
| 3-NPh | 4.00E-04 | 6.36E-04 | 1.04E-03 | 3.2 |
| 9-NPh | 4.00E-04 | 8.83E-03 | 9.23E-03 | 9.6 |
| 1-NPyr | 4.00E-04 | 2.31E-04 | 6.31E-04 | 2.5 |
| 3-NFl | 4.00E-04 | 4.92E-02 | 4.95E-02 | 22 |

A la vista de los resultados, destaca la contribución de incertidumbre del calibrado del 3-nitro fluoranteno, con un valor del 22%. Esto es debido a la baja sensibilidad que presenta este compuesto, con un valor de la pendiente correspondiente a la recta de calibrado muy bajo.

2.2 ANÁLISIS DE MATERIAL DE REFERENCIA

La incertidumbre asociada a asegurar que el método proporciona resultados trazables se calcula a partir del análisis de materiales de referencia. Los consiguientes componentes de error asociados incluyen la incertidumbre del propio material y los correspondientes a los análisis del material efectuados en el laboratorio (Maroto, 2002). En particular, el cálculo se basó en la utilización de la siguiente ecuación (Yenisoy et al, 2006):

$$u(R_m) = R_m \sqrt{\left(\frac{u_C}{C}\right)^2 + \left(\frac{u_{C_{RM}}}{C_{RM}}\right)^2}$$

Siendo u_C la desviación estándar obtenida a partir de los ensayos de recuperación tras el análisis del material de referencia dividido por $n^{1/2}$, C es la concentración medida, $u_{C_{RM}}$ es la incertidumbre del material de referencia y C_{RM} es la concentración certificada del material de referencia. Asimismo, la recuperación promedio (R_m) se obtuvo a partir del cociente entre la concentración medida (C) y la correspondiente al material certificado (C_{RM}). Para determinar cuándo dicho factor de recuperación era significativamente diferente de 1, se aplicó un test de significación calculando el parámetro “t” como se indica:

$$t = \frac{|1 - R_m|}{u(R_m)}$$

Debido a la ausencia de materiales de referencia para los derivados hidroxilados en muestras de aire, los análisis solo pudieron llevarse a cabo para validar mayoritariamente los datos de PAH's y en algunos casos de ciertos nitro-derivados. La Tabla II.8 recopila los resultados obtenidos.

Tabla II.8. Resultados de los parámetros analíticos y componentes de incertidumbre calculadas a partir de los análisis de los materiales de referencia.
8 (A) extracto SRM 1975

| 1975 (µg mL ⁻¹) | Medido | Certificado | t | R% | u (R) | u(%) |
|--------------------------------|-------------|-------------|------|------|----------|------|
| PAH's | | | | | | |
| Ace | | | | | | |
| F | 0.142±0.005 | 0.110±0.003 | 9.92 | 1.28 | 3.23E-02 | 3.2 |
| Ph | 8.6±0.3 | 8.0±0.2 | 3.45 | 1.08 | 3.35E-02 | 3.3 |
| Fl | 13.7±0.5 | 13.5±0.6 | 0.40 | 1.01 | 3.60E-02 | 3.6 |
| Pyr | 0.33±0.01 | 0.4±0.1 | 1.84 | 0.78 | 2.96E-02 | 3.0 |
| BaAn | 0.063±0.002 | 0.09±0.015 | 7.15 | 0.63 | 2.79E-02 | 2.8 |
| Cry | 2.17±0.08 | 1.95±0.07 | 3.91 | 1.11 | 3.50E-02 | 3.5 |
| BbFl | 3.2±0.1 | 3.2±0.1 | 0.19 | 0.99 | 3.15E-02 | 3.2 |
| BkFl | 0.142±0.006 | 0.17±0.05 | 1.55 | 0.82 | 3.26E-02 | 3.3 |
| BaP | | | | | | |
| DBA | 0.086±0.003 | 0.08±0.01 | 0.94 | 1.09 | 3.22E-02 | 3.2 |
| BghiP | | | | | | |

8 (B) SRM 2975. Material particulado diésel

| 2975 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) | Medido | Certificado | t | R% | u (R) | u(%) |
|---|-----------|-------------|------|------|--------|------|
| PAH's | | | | | | |
| Ph | 16.5±0.3 | 17±3 | 0.39 | 0.97 | 8.11E- | 8.1 |
| Fl | 26.2±0.6 | 27±5 | 0.17 | 0.98 | 9.55E- | 9.6 |
| Pyr | 1.1±0.2 | 0.9±0.2 | 1.00 | 1.23 | 2.33E- | 23 |
| BaAn | 0.45±0.08 | 0.32±0.07 | 1.73 | 1.41 | 2.37E- | 24 |
| Cry | 5.2±0.2 | 4.6±0.2 | 3.89 | 1.15 | 3.75E- | 3.8 |
| BkFl | 0.6±0.1 | 0.68±0.08 | 1.73 | 0.81 | 1.10E- | 11 |
| BghiP | 0.3±0.1 | 0.50±0.04 | 2.30 | 0.64 | 1.56E- | 16 |
| NPAHs | | | | | | |
| 1NPyr | 34±9 | 36 | | 0.93 | | |

8(C) SRM 1649. Aerosol atmosférico procedente de ambiente urbano.

(1) resultados obtenidos tras el análisis del material de referencia 1649a,

(2) resultados obtenidos tras el análisis del material de referencia 1649b.

| 1649 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) | Medido | Certificado | t | R% | u (R) | u(%) |
|---|-----------|----------------------|-------|------|----------|------|
| PAHs (1) | | | | | | |
| Ph | 4.5±0.3 | 4.1±0.4 | 1.00 | 1.11 | 5.49E-02 | 5.5 |
| An | 0.51±0.05 | 0.43±0.08 | 0.80 | 1.19 | 1.08E-01 | 11 |
| Fl | 6.2±0.1 | 6.4±0.2 | 1.32 | 0.96 | 1.70E-02 | 1.7 |
| Pyr | 6.6±0.4 | 5.3±0.2 ₅ | 3.54 | 1.25 | 4.85E-02 | 4.8 |
| BaA | 2.07±0.09 | 2.21±0.07 | 1.73 | 0.94 | 2.70E-02 | 2.7 |
| Cry | 3.2±0.3 | 3.1±0.06 | 0.75 | 1.04 | 4.51E-02 | 4.5 |
| BbF | 5.0±0.1 | 6.5±0.6 | 2.82 | 0.78 | 3.95E-02 | 3.9 |
| BkF | 1.6±0.03 | 1.91±0.03 | 9.28 | 0.85 | 1.09E-02 | 1.1 |
| BaP | 1.8±0.3 | 2.51±0.09 | 4.96 | 0.72 | 5.28E-02 | 5.3 |
| DBA | 0.15±0.01 | 0.29±0.02 | 10.70 | 0.53 | 2.48E-02 | 2.5 |
| NPAHs(2) | | | | | | |
| 3NPhe | 28±4 | 22.1±0.3 | 2.55 | 1.27 | 1.05E-01 | 11 |
| 9NPh | 1.4±0.2 | 1.8±0.1 | 3.28 | 0.78 | 6.77E-02 | 6.8 |
| 1NPyr | 124±10 | 72±1 | 8.90 | 1.73 | 8.19E-02 | 8.2 |
| 3NFl | 120±20 | 4.6±0.1 | | | | |

Respecto a los resultados obtenidos para los hidrocarburos policíclicos, mientras los valores correspondientes a las contribuciones calculadas para los materiales de referencia

del aerosol atmosférico procedente de un ambiente típicamente urbano (SRM 1649) están entre el 5 y el 10%, los valores del material particulado diésel alcanzan hasta el 24% para compuestos como Pyr y BaA. Estas mayores dispersiones se justifican teniendo en cuenta la mayor dificultad que presenta la recuperación de estos compuestos en matrices del tipo material particulado diésel (Piñeiro et al, 2002). Además, factores como los bajos niveles de concentración de estos compuestos en el aerosol sin duda afectan al incremento de variabilidad en las medidas realizadas.

Estos resultados dan una idea del incremento de incertidumbres asociadas al análisis de muestras con matrices más complicadas y deben ser interpretadas como una estimación de la contribución de incertidumbre asociada debida a otros factores, como son la influencia del tipo de matriz en el resultado final (Maroto, 2002). Para efectuar la comparación con los resultados obtenidos en este trabajo, se ha considerado que las contribuciones deducidas a partir del análisis del material particulado urbano sean las más adecuadas, debido a la similitud en cuanto al tipo de matriz.

2.3 ETAPA DE TRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS DE AIRE

Se han considerado las principales componentes de incertidumbre en los métodos analíticos investigados, así el cálculo de la incertidumbre asociada al proceso global de extracción se obtuvo considerando una contribución de tipo A:

$$u^2_{\text{ext}} = \left(w \frac{s_{\text{ext}}}{\sqrt{n}} \right)^2, \text{ siendo:}$$

- s_{ext} , la desviación estándar debida al proceso de extracción y que es evaluada a partir de las 4 series de muestras analizadas para cada mes de muestreo
- $N=4$, n° de medidas experimentales
- w , factor de corrección de la desviación estándar muestral (Tabla II.1), que permite la estimación de la desviación estándar poblacional cuando el número de medidas es muy pequeño ($n < 10$).

Para calcular las incertidumbres asociadas a los análisis realizados en las fracciones gaseosa y particulada correspondientes al muestreo en aire ambiente se procedió al

cuarteo de uno de los medios de muestreo de cada tipo empleado. Así, los ensayos de incertidumbres se llevaron a cabo conforme a:

- **Fracción gaseosa:** una muestra cartucho de espuma de poliuretano se cuarteó en cuatro sub-muestras y tras el análisis de cada uno de ellos, se dedujeron los valores de concentración y posteriormente las correspondientes desviaciones típicas relativas para deducir las contribuciones de incertidumbre de tipo A. Los cuarteos del cartucho se efectuaron en vertical para asegurar mayor homogeneidad en la distribución de los contaminantes en cada porción cuarteada.
- **Fracción particulada:** análogamente se procedió al cuarteo de dos muestras de filtros cargados con fracción $PM_{2.5}$ y PM_{10} y realizando los análisis cromatográficos de cada una de las familias de los compuestos de interés. La contribución de incertidumbre se consideró de tipo A y, por tanto, fue deducida a partir de la desviación típica relativa de los valores de concentración calculados a partir de las cuatro medidas analíticas efectuadas.

La Tabla II.9 incluye los valores de incertidumbre deducidos para los PAC's investigados con niveles de concentración más significativas obtenidas a partir de las medidas de los cuatro cuarteos. El cálculo final de los niveles de concentración se realizó a partir de las proporciones y correspondientes equivalencias en cuanto a partículas y volumen de aire ambiente recogido, de ahí que para algunos compuestos los niveles medidos quedaron por debajo de los límites de detección.

En general, los valores así deducidos estuvieron en el orden del 20% para los PAH's, si bien se llegaron a alcanzar el 30% para la medida de los nitro derivados, con niveles de concentración significativamente más bajos que sus homólogos hidrocarburos y con mayor complejidad en el tratamiento de las muestras.

Tabla II.9. Componentes de incertidumbre deducidas a partir del análisis de cuatro sub-muestras obtenida tras el cuarteo de una muestra real de aire ambiente para los PAC's de interés y en cada uno de los sistemas de muestreo estudiados.

| | PM2.5 | | | | | | PM10 | | | | | | PUF | | | | | |
|---------------|--------------------|-----|-----|-----|----------------|------|--------------------|-----|-----|-----|----------------|------|--------------------|------|------|------|----------------|------|
| | m1 | m2 | m3 | m4 | u ² | u(%) | m1 | m2 | m3 | m4 | u ² | u(%) | m1 | m2 | m3 | m4 | u ² | u(%) |
| <i>PAHs</i> | pg.m ⁻³ | | | | | | pg.m ⁻³ | | | | | | pg.m ⁻³ | | | | | |
| F | 9.2 | 8.0 | 9.2 | 9.2 | 3.28E-03 | 5.7 | 5.7 | 5.0 | 5.6 | 5.9 | 3.28E-03 | 5.7 | 2684 | 2230 | 2517 | 2574 | 4.32E-03 | 6.6 |
| Ph | 45 | 29 | 47 | 55 | 4.35E-02 | 21 | 28 | 18 | 29 | 33 | 3.99E-02 | 20 | 1781 | 1089 | 1368 | 1240 | 3.40E-02 | 18 |
| An | | | | | | | | | | | | | 520 | 423 | 393 | 665 | 4.32E-02 | 21 |
| Fl | 76 | 51 | 82 | 89 | 3.57E-02 | 19 | 47 | 32 | 50 | 56 | 3.52E-02 | 19 | 651 | 536 | 473 | 791 | 3.77E-02 | 19 |
| Pyr | 92 | 61 | 91 | 104 | 3.20E-02 | 18 | 57 | 38 | 56 | 65 | 3.16E-02 | 18 | 425 | 291 | 353 | 430 | 2.25E-02 | 15 |
| BaAn | 12 | 8 | 10 | 13 | 2.63E-02 | 16 | 7.5 | 5.2 | 6.2 | 7.9 | 2.33E-02 | 15 | 14 | 9 | 14 | 20 | 6.62E-02 | 26 |
| Cry | 85 | 57 | 81 | 95 | 2.92E-02 | 17 | 52 | 36 | 50 | 57 | 2.46E-02 | 16 | 46 | 41 | 28 | 44 | 3.10E-02 | 18 |
| BbFl | 64 | 44 | 56 | 68 | 2.41E-02 | 16 | 39 | 28 | 34 | 42 | 2.13E-02 | 15 | 6.8 | 4.7 | 6.3 | 8.3 | 3.75E-02 | 19 |
| BkFl | 25 | 17 | 22 | 27 | 2.48E-02 | 16 | 15 | 11 | 13 | 16 | 2.19E-02 | 15 | | | | | | |
| BaP | 22 | 11 | 12 | 25 | 1.17E-01 | 34 | 14 | 10 | 8.5 | 20 | 1.06E-01 | 33 | | | | | | |
| <i>OHPAHs</i> | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| OHPPh | 39 | 41 | 41 | 38 | 1.23E-03 | 3.5 | 29 | 29 | 28 | 28 | 4.19E-04 | 2.0 | | | | | | |
| OHPyr | 13 | 12 | 13 | 12 | 1.42E-03 | 3.8 | 13 | 14 | 12 | 12 | 1.30E-03 | 3.6 | | | | | | |
| <i>NPAHs</i> | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| NNa | 13 | 6.9 | 8.0 | 15 | 9.11E-02 | 30 | | | | | | | 8.2 | 9.0 | 9.8 | 16 | 7.29E-02 | 27 |
| 3NPh | 33 | 25 | 27 | 34 | 1.45E-02 | 12 | 9.2 | 5.7 | 8.2 | 5.8 | 4.30E-02 | 21 | 8.4 | 7.0 | 3.0 | 5.7 | 1.05E-01 | 32 |
| 9NPh | 12 | 8.5 | 6.4 | 13 | 7.24E-02 | 27 | 18 | 17 | 22 | 14 | 2.25E-02 | 15 | 20 | 18 | 32 | 36 | 7.86E-02 | 28 |
| NPyr | 29 | 18 | 28 | 34 | 4.04E-02 | 20 | 12 | 9.2 | 6.9 | 15 | 7.60E-02 | 28 | 2.2 | 2.2 | 3.8 | 4.8 | 1.11E-01 | 33 |
| NFl | 9.1 | 6.5 | 7.7 | 10 | 2.15E-02 | 15 | 6.5 | 14 | 8.4 | 9.0 | 7.61E-02 | 28 | | | | | | |

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La Tabla II.10 recopila los valores deducidos para cada componente de incertidumbre considerada en el presente estudio y para las distintos tipos de muestra utilizados. Si se comparan los resultados obtenidos según la familia de compuestos investigados, las contribuciones más altas provienen principalmente del tratamiento efectuado en las muestras reales. Así, los valores estimados estuvieron comprendidos en general entre el 14-20 % para la mayor parte de los PAH's analizados, aumentando dichas contribuciones para el caso de los NPAH's hasta el 20-30%.

Tabla II. 10. Valores deducidos para cada componente de incertidumbre

| | <i>PM 2.5</i> | <i>PM 10</i> | <i>PUF</i> | | |
|---------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|--------------------------------|
| <i>PAHs</i> | <i>u(%)_{trat}</i> | <i>u(%)_{trat}</i> | <i>u(%)_{trat}</i> | <i>u(%)_{cal}</i> | <i>u(%)_{mr 1649a}</i> |
| Ace | - | - | - | 7.6 | - |
| F | 5.7 | 5.7 | - | 2.7 | 5.5 |
| Ph | 21 | 20 | 6.6 | 2.2 | 11 |
| An | | | 18 | 2.8 | 1.7 |
| Fl | 19 | 19 | 21 | 3.2 | 4.8 |
| Pyr | 18 | 18 | 19 | 4.8 | 2.7 |
| BaA | 16 | 15 | 15 | 2.5 | 4.5 |
| Cry | 17 | 16 | 26 | 2.2 | 3.9 |
| BbF | 16 | 15 | 18 | 2.8 | 1.1 |
| BkF | 16 | 15 | 19 | 2.0 | 5.3 |
| BaP | 34 | 33 | - | 2.4 | 2.5 |
| DBA | | | - | 2.2 | |
| BghiP | | | - | 2.5 | 11 |
| <i>OHPAHs</i> | | | | | |
| OH-Ph | 3.5 | 2.0 | - | 2.7 | - |
| OH-Pyr | 3.8 | 3.6 | - | 2.2 | - |
| <i>NPAHs</i> | | | | | |
| NNa | 30 | | 27 | | |
| 3-NPh | 12 | 21 | 32 | 2.7 | 11 |
| 9-NPh | 27 | 15 | 28 | 3.2 | 6.8 |
| NPyr | 20 | 28 | 33 | 9.6 | 8.2 |
| 3-NFl | 15 | 28 | - | 2.5 | |

Asimismo, para 3-NPh y NPyr, se obtuvo un aumento en las contribuciones de incertidumbres asociadas al análisis del material de referencia entorno al 10%. Finalmente, los datos deducidos para los OHPAH's indicaron contribuciones que no alcanzaron el 5%,

lo que refleja la baja variabilidad debida a posibles pérdidas por volatilizaciones y/o degradaciones de los compuestos hidroxilados, conforme a las condiciones analíticas optimizadas. En definitiva, no existen diferencias significativas entre las contribuciones de incertidumbre asociadas a la medida analítica, recuperación y etapa de extracción de los dos derivados hidroxilados investigados. Por tanto, la etapa analítica que más incertidumbre produce en su medida corresponde con la de análisis cromatográfico.

Desde el punto de vista del tipo de muestra recogida y su influencia en la variabilidad analítica, se obtuvieron dispersiones más elevadas cuando las muestras correspondieron a los cartuchos de espuma de poliuretano respecto a las correspondientes en los filtros de fibra de vidrio. En concreto, los valores de desviación típica de los nitroderivados correspondieron alrededor del 20% en fase particulada frente al 30% que se alcanzaron en las medidas en fase gaseosa; asimismo, las dispersiones de los PAHs más pesados (a partir del criseno) en la fracción particulada alcanzaron entorno al 15% frente al 20% obtenidas en fase gaseosa. Los compuestos más volátiles llevaron asociadas incertidumbres del 20% en ambos tipo de muestras, lo que puede justificarse teniendo en cuenta la mayor variabilidad que presenta la concentración en partículas de estos compuestos por influencia de factores como los meteorológicos, mientras que en la fase gaseosa son los más abundantes.

BIBLIOGRAFIA

ENAC.LC/02, 1998. Expresión de la Incertidumbre de Medida en las Calibraciones.

EURACHEM/CITAC, 2000. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. Guide CG4. Second Ed. QUAM.

García-Alonso, S., Pérez-Pastor, R.M., Quejido-Cabezas, A.J., 2001. Optimised chromatographic method for the measurement of selected polychlorinated biphenyls in ambient air. *Analytica Chimica Acta* 440, 223-230.

García-Alonso, S., Pérez-Pastor, R.M., Sevillano-Castaño M. L., Escolano O., García-Frutos F. J. 2008. Influence of particle size on the quality of pah concentration measurements in a contaminated soil. *Polycyclic Aromatic Compounds* 28, 67-83.

A. Maroto. 2002. Cálculo de incertidumbre en medidas químicas: análisis cromatográfico. Tesis doctoral. Departament de Química Analítica i Química Orgànica, Universitat Rovir i Virgili, Tarragona.

M. Piñeiro-Iglesias, P. López-Mahía, E. Vázquez-Blanco, S. Muniategui-Lorenzo, D. Prada-Rodríguez. 2002. Problems in the extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from diesel particulate matter. *Polycyclic Aromatic compounds*, 22.129-146.

S. Yenisoy-Karakas. 2006. Validation and uncertainty assessment of rapid extraction and cleanup methods for the determination of 16 organochlorine pesticide residues in vegetables. *Anal. Chim. Acta*, 571, 298-307.

CAPITULO 3. RESULTADOS. Parte III

| | |
|--|------------|
| CAPITULO 3. RESULTADOS. Parte III | 159 |
| PARTE III. CARACTERIZACIÓN ANUAL DE LOS COMPUESTOS ESTUDIADOS | 163 |
| 1. INTRODUCCIÓN | 163 |
| 2. CARACTERIZACIÓN ANUAL DE LAS DISTINTAS FAMILIAS..... | 163 |
| 2.1 ANÁLISIS GRAVIMÉTRICO..... | 163 |
| 2.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS DE INTERÉS EN LAS MUESTRAS MEDIOAMBIENTALES..... | 165 |
| 2.2.1 Fase particulada PM ₁₀ | 165 |
| 2.2.1.1. PAH's | 165 |
| 2.2.1.2. NPAH's..... | 169 |
| 2.2.1.3. OHPAH's..... | 173 |
| 2.2.2 Fase particulada PM _{2.5} | 175 |
| 2.2.2.1. PAH's | 175 |
| 2.2.2.2. NPAH's..... | 178 |
| 2.2.2.3. OHPAH's..... | 181 |
| 2.2.3. Espumas de poliuretano PUF | 183 |
| 2.2.3.1. PAH's | 183 |
| 2.2.3.2. NPAH's..... | 186 |
| 3. COMPARACIÓN DE LOS NIVELES DE CONCENTRACIÓN MEDIDOS | 189 |
| 3.1. COMPARACIÓN PAH's- NPAH's- OHPAH's..... | 191 |
| 3.2. EFECTO DE LA TEMPERATURA..... | 196 |
| 3.3 RELACIÓN CONCENTRACION MEDIDA DE MATERIAL PARTICULADO/PAC's EN ESTUDIO..... | 198 |
| 3.4. ESTIMACIÓN DE POSIBLES MARCADORES DEL TIPO DE FUENTE DE EMISIÓN..... | 199 |
| BIBLIOGRAFÍA..... | 201 |

PARTE III. CARACTERIZACIÓN ANUAL DE LOS COMPUESTOS ESTUDIADOS

1. INTRODUCCION

En este capítulo se recopilan los resultados analíticos obtenidos a partir del análisis de las muestras de aire tomadas durante más de un año, en una zona considerada como “semi-urbana” con una afluencia de coches variable y rodeada de zonas abiertas y verdes. Se han caracterizado los niveles de concentración de los compuestos de interés en los medios de muestreo investigados, estableciendo sus valores promedio y describiendo sus evoluciones estacionales. Además se realiza también un estudio comparativo entre las concentraciones medidas de compuestos en forma de hidrocarburo y los correspondientes derivados en forma nitro y/o hidroxilado, así como una aproximación a la influencia de los parámetros meteorológicos aparentemente más significativos.

2. CARACTERIZACIÓN ANUAL DE LAS DISTINTAS FAMILIAS

2.1 ANÁLISIS GRAVIMÉTRICO

El análisis gravimétrico se realizó a partir de un total de 104 filtros cargados con materia particulada, de los que 55 correspondieron a PM₁₀ y 49 a PM_{2.5}. Una comparación entre los resultados experimentales medidos en este trabajo y los obtenidos en la estación de Isaac Peral, registrados en base de datos de la CAM se muestra en las Figuras III.1 y III.2.

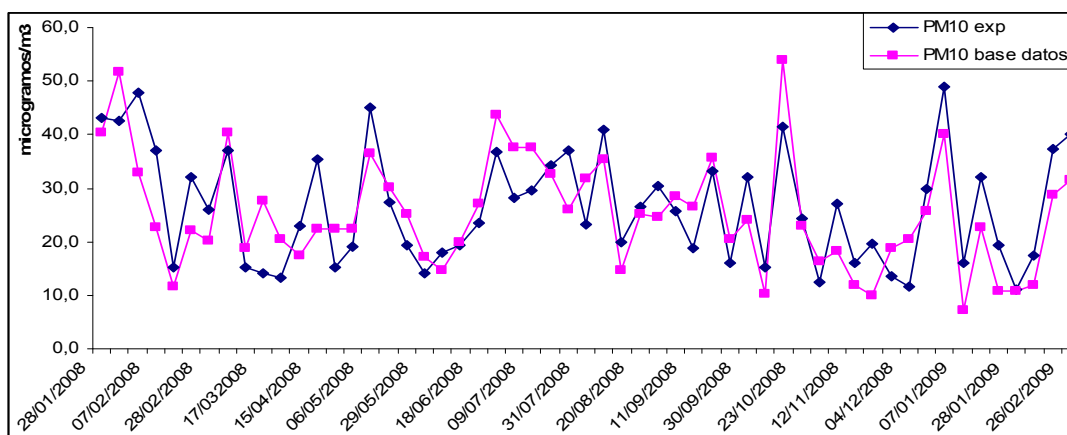


Figura III.1. Análisis gravimétrico de la fracción de PM₁₀.

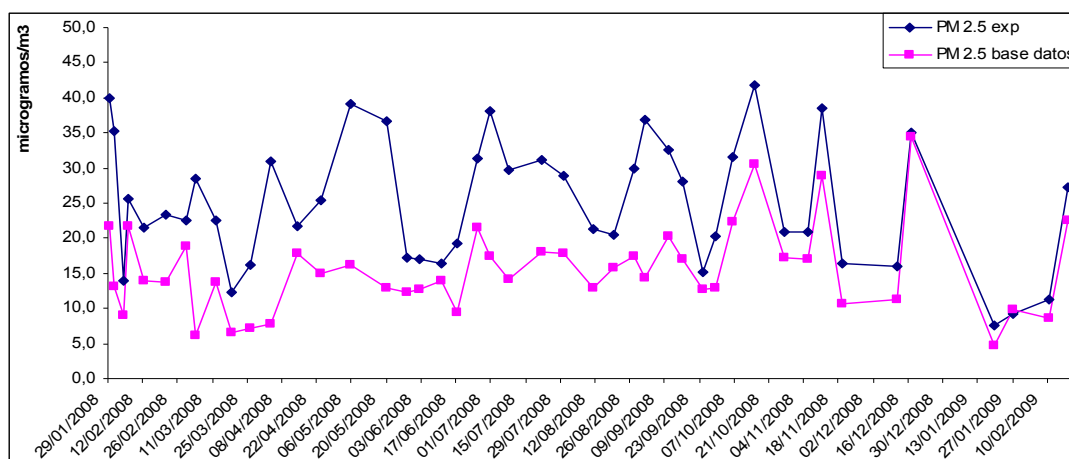


Figura III.2. Análisis gravimétrico de la fracción de PM_{2.5}.

Como puede observarse, la fracción PM₁₀ medida durante el muestreo efectuado en este trabajo y la documentada siguen la misma variación a lo largo del año, aunque para la fracción de PM_{2.5}, se obtiene la misma variación, si bien los valores medidos en este trabajo fueron relativamente superiores.

La Tabla III.1 incluye los valores máximos, mínimos y promedio de los análisis gravimétricos agrupados estacionalmente, sin observarse una tendencia estacional de los valores registrados.

Tabla III.1. Valores obtenidos para el análisis gravimétrico.

| $\mu\text{g m}^{-3}$ | | Invierno | Primavera | Verano | Otoño |
|-------------------------|----------|----------|-----------|--------|-------|
| PM_{2.5} | Máximo | 40 | 39 | 38 | 42 |
| | Mínimo | 7.6 | 12 | 16 | 15 |
| | Promedio | 22 | 25 | 28 | 28 |
| PM₁₀ | Máximo | 49 | 45 | 41 | 41 |
| | Mínimo | 11 | 13 | 18 | 12 |
| | Promedio | 30 | 23 | 28 | 23 |

Según la directiva 1999/30/CE (2010) los valores límite de PM₁₀ son de 50 $\mu\text{g.m}^{-3}$, umbral que no podrá sobrepasarse en más de 7 ocasiones al año, mientras que para PM_{2.5} aunque no existe normativa vigente, existe un valor límite diario de 35 $\mu\text{g.m}^{-3}$. En cuanto a la fracción PM₁₀ no se registró ninguna medida superior al límite establecido en 50 $\mu\text{g.m}^{-3}$, mientras que para el caso de PM_{2.5}, se midieron valores ligeramente superiores a 35 $\mu\text{g.m}^{-3}$ en diez ocasiones, sin un significativo perfil estacional. Son varias las razones que pueden aumentar considerablemente los niveles de PM_{2.5} y PM₁₀. Los fenómenos de estabilidad atmosférica favorecen los episodios de contaminación, ya que no se produce la dispersión

de las partículas en la atmósfera. Estos episodios pueden ser responsables del aumento de los niveles de $PM_{2.5}$ y PM_{10} observados. Otros aportes extra de material particulado son causados por fenómenos de intrusión de polvo africano. Este hecho tiene una importancia mucho mayor en la fracción de PM_{10} , aunque en el $PM_{2.5}$ también puede contribuir ligeramente a un aumento de sus niveles. Por último, debido a que la zona de muestreo se localiza en una zona semi-urbana, el tráfico y el aporte biogénico pueden ser un origen de $PM_{2.5}$ y PM_{10} .

Los valores recogidos son mucho más bajos que los registrados en ciudades muy contaminadas como Nanking (China), donde se alcanzaron promedios de $247 \mu g.m^{-3}$ en verano (Wang et al., 2007), mientras que en Pekín (He et al., 2006), se midieron concentraciones medias de 66, 78, $77 \mu g.m^{-3}$ en verano, otoño e invierno. En definitiva, los valores gravimétricos medidos se encontraron dentro de los límites establecidos según normativa vigente.

2.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS DE INTERÉS EN LAS MUESTRAS MEDIOAMBIENTALES

El conjunto de datos anuales correspondientes a los valores de concentración de los compuestos de interés, parámetros meteorológicos y físico-químicos (concentraciones de otros contaminantes como óxidos de nitrógeno y azufre) se recogen como anexo I (PM_{10}), anexo II ($PM_{2.5}$) y anexo III (PUFs) de este capítulo.

2.2.1 Fase particulada PM_{10}

2.2.1.1. PAH's

En las Figuras III.3-III.5 se representan las variaciones anuales para las concentraciones de los PAH's estudiados. En general, destacaron los valores registrados en invierno respecto a los de verano. Así, los máximos de concentración se alcanzaron en épocas de frío (14/1/2009), mientras que los mínimos fueron registrados en épocas estivales. Dichas concentraciones mínimas se midieron entre los meses de primavera y verano, desde el 6 de junio de 2008 para BaAn, hasta el 28 de agosto de 2008 para el An, e

incluso alguno de los mínimos, como por ejemplo los del Ph y el BkFl, se han registrado los días 2 y 9 de septiembre, respectivamente.

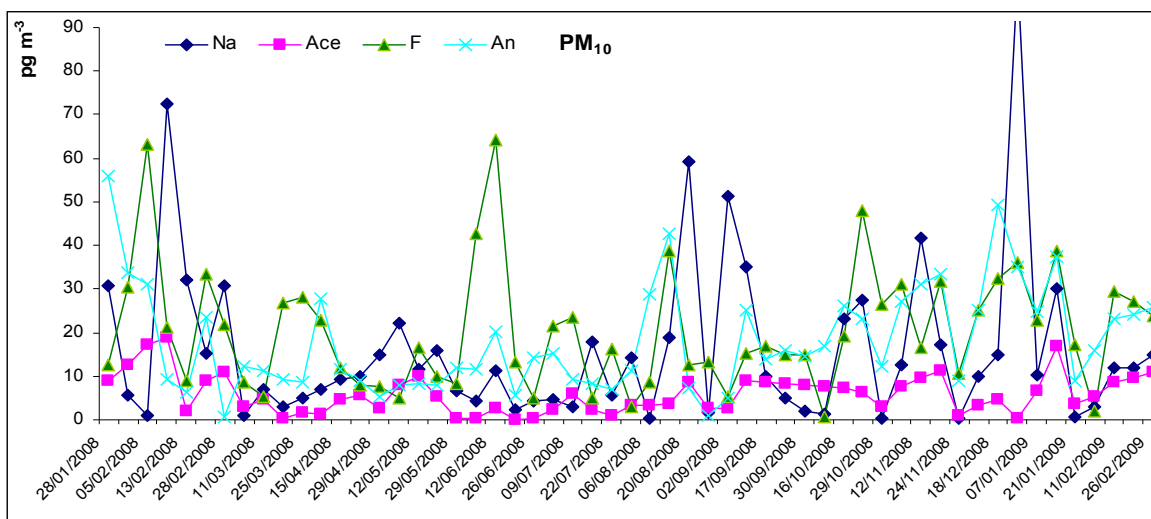


Figura III.3. Variación anual de los PAH's minoritarios

Cabe mencionar respecto a los datos correspondientes a naftaleno, que su medida analítica lleva implícita la posibilidad de errores por pérdidas tanto durante el propio proceso analítico, como durante el almacenamiento de las muestras; por tanto, los datos aportados deben considerarse semi-cuantitativos por el riesgo asociado de error analítico.

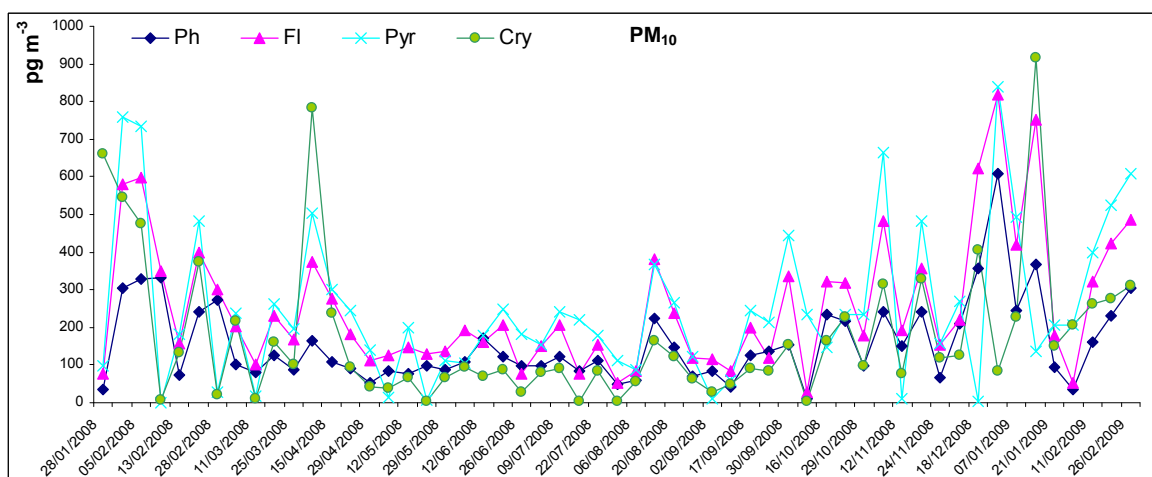


Figura III.4. Variación anual de algunos PAH's mayoritarios

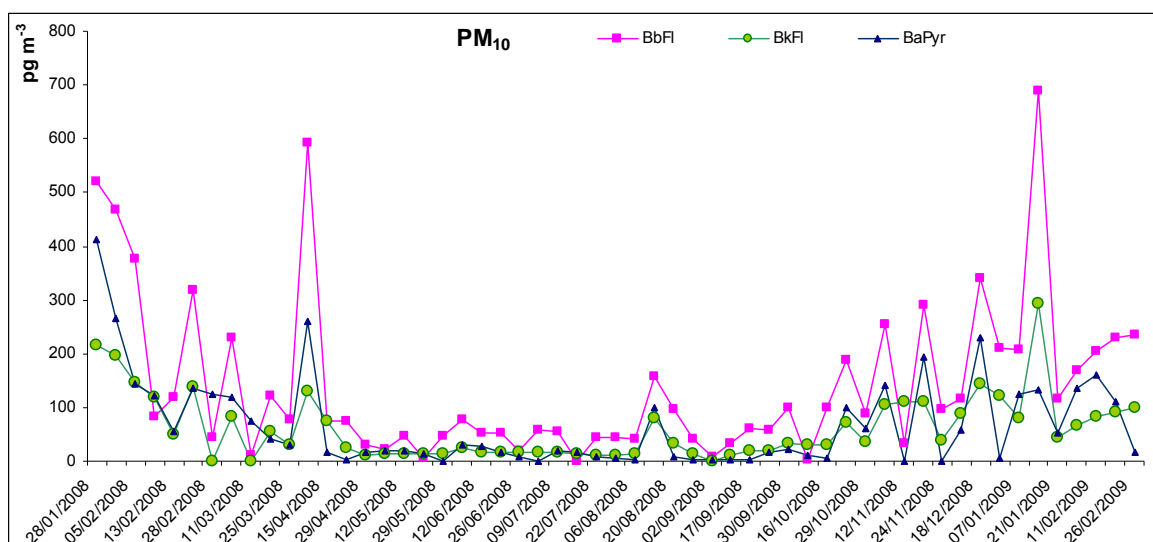
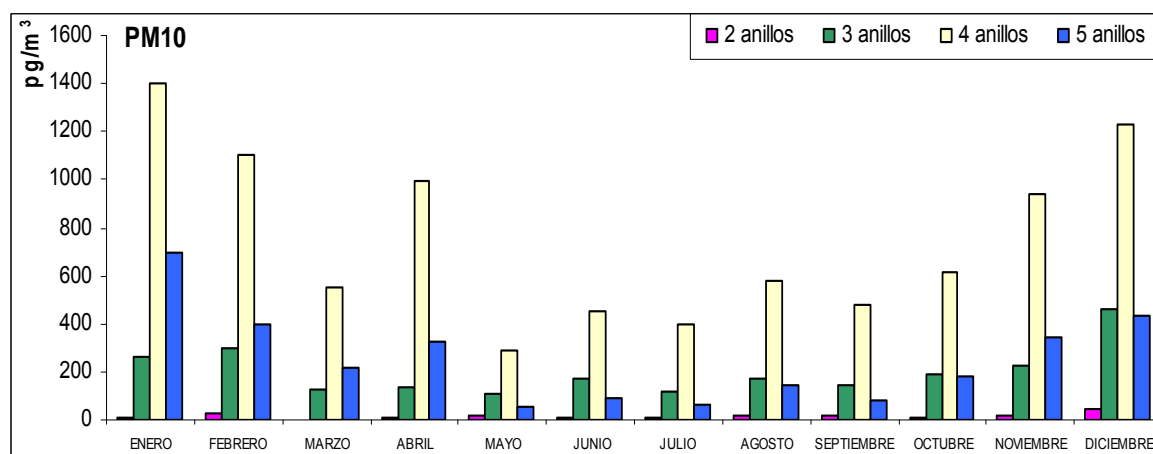


Figura III.5. Variación anual de otros PAH's

Los compuestos mayoritarios medidos en PM_{10} fueron Ph, Fl, Pyr y Cry, llegando a alcanzar concentraciones superiores a 600 pg.m^{-3} . En contra, los PAH's más volátiles (Na, Ace, y F) fueron medidos como minoritarios, alcanzando entre 60 y 100 pg.m^{-3} . Estas variaciones corresponden claramente con la típica distribución de los PAH's más pesados en el material particulado (Callén et al., 2011; Callen et al., 2010; Li et al., 2009; Saarnio et al., 2008; Tham et al., 2008; Wang et al., 2007).

Una representación de la variación mensual de los valores promedio de los compuestos agrupados conforme al número de anillos en su molécula se incluye en la Figura III.6.


 Figura III.6. Variación mensual de los PAH's en la fracción PM_{10}

Por una parte, a partir de esta figura puede observarse claramente la predominancia de los PAH's con cuatro anillos, seguidos por los que incluyen 3 y 5 anillos, de acuerdo con la típica distribución de los compuestos menos volátiles en la fracción particulada. Por otra parte, quedan reflejados los mayores niveles de concentración registrados en los meses más fríos (noviembre-abril), frente a los más templados (de mayo a octubre). Estas observaciones coinciden con la habitual variación estacional que caracterizan las concentraciones de PAH's en partículas (Akyuz and Cabuk, 2008; Bacskey et al., 2008; Prevedouros et al., 2004b; Prevedouros et al., 2004c; Saarnio et al., 2008; Zhang and Tao, 2008). Los mayores niveles de concentración de PAH's en partículas medidos en invierno, sobre todo los menos volátiles, está relacionado con las bajas temperaturas, que favorecen los procesos de condensación/adsorción de estas especies en las partículas suspendidas en aire (Ravindra et al., 2006).

Los factores con mayor influencia en los niveles de concentración ambiental incluyen (Bacskey et al., 2008; Saarnio et al., 2008)):

- Degradaciones químicas y fotoquímicas
- Intensidad de la luz y efecto de lavado
- Elevados índices de contaminación por calefacciones en invierno
- Formación de inversión de temperatura en invierno
- Elevada volatilidad de los PAH's con 3 y 4 anillos en verano

En general, las principales fuentes de emisión de PAH's a la atmósfera proceden del tráfico y otras fuentes de combustión. Se han sugerido posibles fuentes secundarias como volatilizaciones desde el suelo, agua, vegetación o superficies urbanas (Prevedouros et al., 2004b), si bien su contribución es mínima.

La Figura III.7 muestra la variación mensual de la suma de las concentraciones de los PAH's estudiados, alcanzando un valor de entre 10-15 ng.m⁻³ para los meses de invierno y de 2-5 ng.m⁻³ en los de verano.

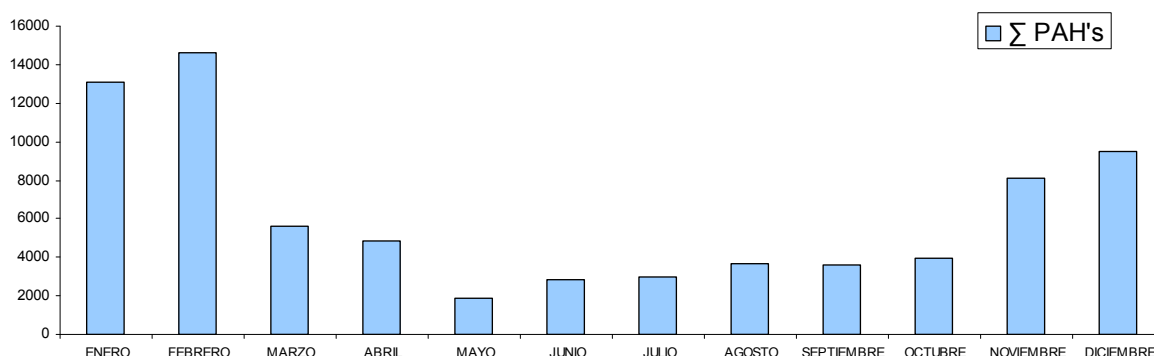


Figura III.7. Variación mensual de la suma de las concentraciones de los PAH's de interés.

Asimismo, en la Tabla siguiente se muestra la variación estacional de los máximos, mínimos y concentraciones promedio obtenidas de la suma de los 12 PAH's, considerando como estaciones:

- Invierno, desde diciembre a febrero,
- Primavera, desde marzo a mayo,
- Verano, desde junio a agosto, y
- Otoño, desde septiembre a noviembre.

Tabla III.2. Concentraciones de totales de PAH's (ng.m^{-3}) en las estaciones del año para PM_{10}

| ng m^{-3} | INVIERNO | PRIMAVERA | VERANO | OTOÑO |
|--------------------|----------|-----------|--------|-------|
| MAXIMO DIA | 3.9 | 3.3 | 1.7 | 2.5 |
| MINIMO DIA | 0.88 | 0.33 | 0.34 | 0.32 |
| PROMEDIO | 2.0 | 0.94 | 0.73 | 1.05 |

2.2.1.2. NPAH's

En la Figura III.8 se muestra la variación anual de los NPAH's. Mientras el nitronaftaleno no presenta cambios significativos a lo largo de todo el muestreo, con un máximo de 41 pg.m^{-3} y un mínimo de 28 pg.m^{-3} , el resto de los NPAH's reflejan variaciones de concentración. Así, las medidas de 3 NPh indicaron variaciones entre 7 y 46 pg.m^{-3} , el 9-NPh entre 12 y 64 pg.m^{-3} y el NFl, entre 9 y 63 pg.m^{-3} .

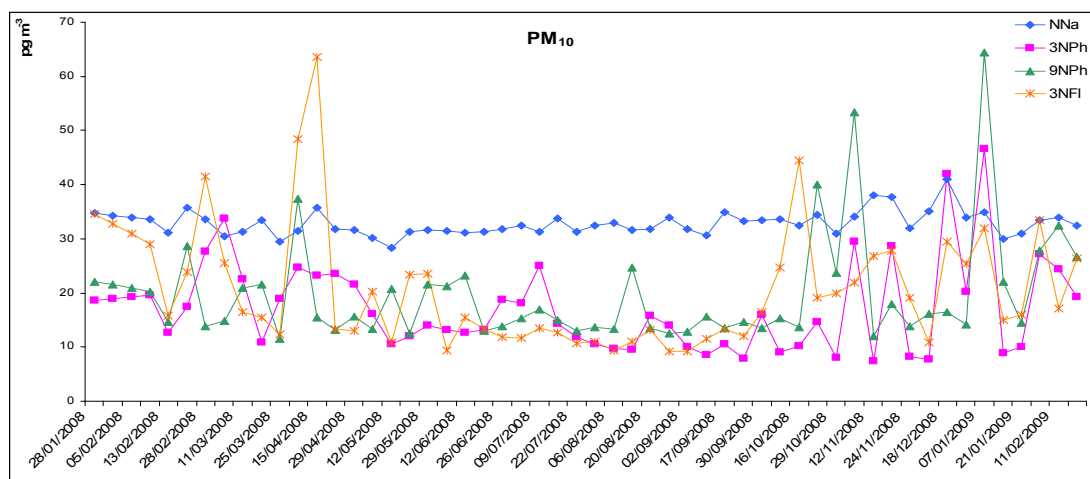


Figura III.8. Niveles de concentración ($\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$) medidos de los NPAH's minoritarios.

En la Figura III.9 se muestran la variación anual de NPyr, el nitroderivado más abundante de los estudiados, con un máximo de $158 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ y un mínimo de $19 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$.

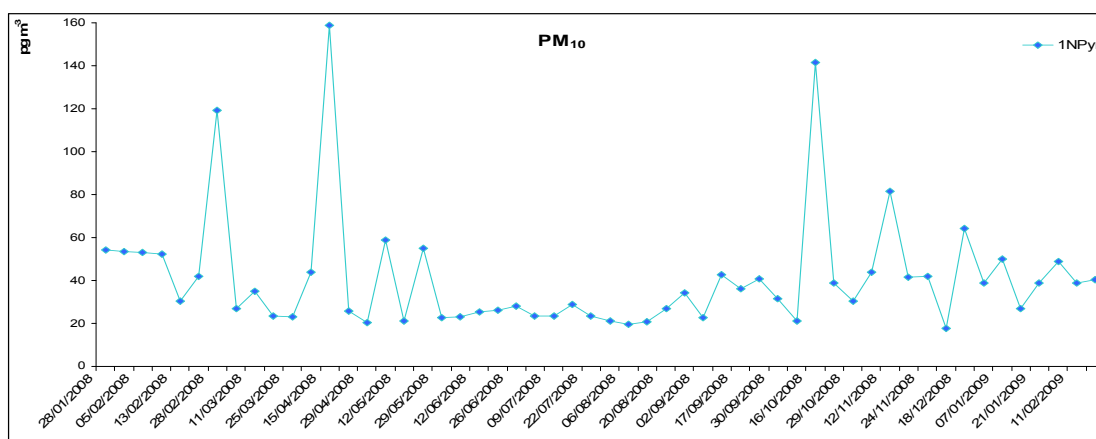


Figura III.9. Variación anual de las concentraciones de nitropireno

Estos niveles de concentración se encuentran dentro de los niveles establecidos en otras ciudades europeas (Ciccioli et al., 1996).

Tanto los nitrofluorantenos, como los nitropirenos son los más abundantes en partículas ambientales y los más investigados. Más recientemente, se están incluyendo los nitro enantrenos con contenidos también relativamente altos (Di Filippo et al., 2007).

Los nitrocompuestos atmosféricos pueden dividirse principalmente en dos grupos (Feilberg et al., 2001):

- Emitidos desde motores diésel, en el que destaca principalmente 1-nitro pireno. También se ha medido 3-nitro fluoranteno.

- Formados por procesos fotoquímicos, como el 2-nitrofluoranteno y 2 –nitro pireno

Los dos nitro-fluorantenos coeluyen de muchas columnas cromatográficas de gases (Feilberg et al., 2001). Esto, junto con la mayor disponibilidad comercial de los patrones de 3 nitrofluoranteno ha llevado a que se hayan publicado muchos datos de concentraciones elevadas como 3-nitrofluoranteno, si bien correspondían al isómero de 2-nitro fluoranteno.

Ya se ha indicado previamente (Capítulo 2, Apdo 7.1.2), que la resolución cromatográfica conseguida según las condiciones de operación no eran aparentemente suficientes para conseguir la separación entre los isómeros de nitrofluoranteno, ni de nitropireno. Debido a ello, en adelante se ha optado por la denominación de NFl y se considerará como valor el correspondiente a la suma de los dos isómeros (2+3)-NFl. En el caso del nitropireno aplicaremos la misma presunción, como (1+2)NPyr.

No obstante, se ha realizado una comparación bibliográfica de los valores de concentración medidos para estos isómeros en distintas ciudades (Tabla III. 3), para estimar la abundancia de estos isómeros en material particulado del aire ambiente procedente de zonas urbanas.

Tabla III.3. Promedios de concentración (pg.m⁻³) medidos en partículas en distintas ciudades

| Muestreo | Tipo | periodo | n | 2NFl | 3NFl | 1Npyr | 2NPyr | Ref |
|--------------|-------------|---------|----|-------------------------|------|-------------------------|-------|--------------------|
| Copenhague | U | 1998- | 14 | 91 | 39 | 127 | 20 | Feilberg, 2001 |
| | S/U | 1999 | | 60 | 32 | 30 | 8 | |
| Baltimore | U | 2001 | 5 | 60 (I) | 0.5 | 27 | 6.5 | Bamford, 2003 |
| | | | 5 | 99(V) | 0.3 | 8.1 | 2.7 | |
| Mallagrotá | incinerador | 2003 | 8 | 17 | 0.79 | 11 | 1.1 | P.D. Filippo, 2007 |
| Este trabajo | S/U | 2008 | | 21 (pm10) 15 (pm2.5) | | 41 (pm10) 32 (pm2.5) | | |

Como puede apreciarse, los niveles de 2-nitrofluoranteno y 1-nitropireno son significativamente superiores y predominantes respecto a los de 3-nitrofluoranteno y 2–nitropireno, por lo que podría asumirse su medida en los valores analíticos presentados en este trabajo.

Una representación de las concentraciones promedio mensuales medidas de cada nitroderivado se incluye en la Figura III.10, la cual refleja los mayores niveles de concentración de NPAH's en invierno frente a los correspondientes a los meses de verano. Los procesos de fotodegradación, más habituales en meses estivales, justificarían estos menores contenidos para los que el incremento de temperatura y radiación solar producirían la degradación de los nitro-derivados (Perrini et al., 2005).

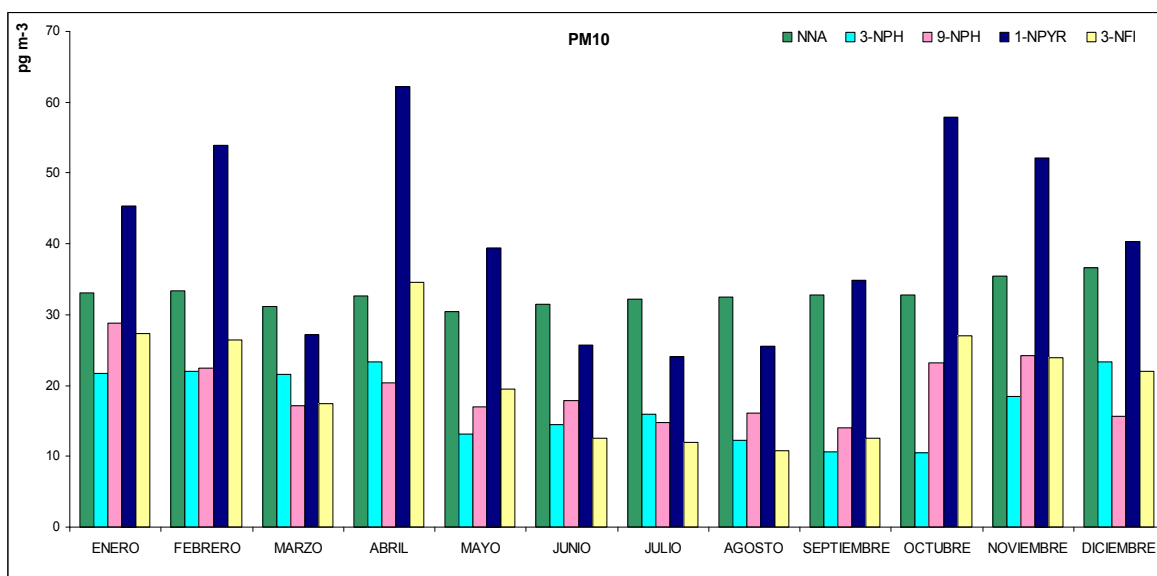


Figura III.10. Variación mensual de las concentraciones promedio de los NPAH's obtenidas a partir de las medidas en partículas de PM₁₀

La suma de las concentraciones de los 5 NPAH's estudiados en función de los meses de muestreo permite obtener el perfil de la Figura III.11, en la que se observan concentraciones totales de entre 0.9-1.2 ng.m⁻³ para los meses más fríos y de 0.3-0.6 ng.m⁻³ para los más cálidos.

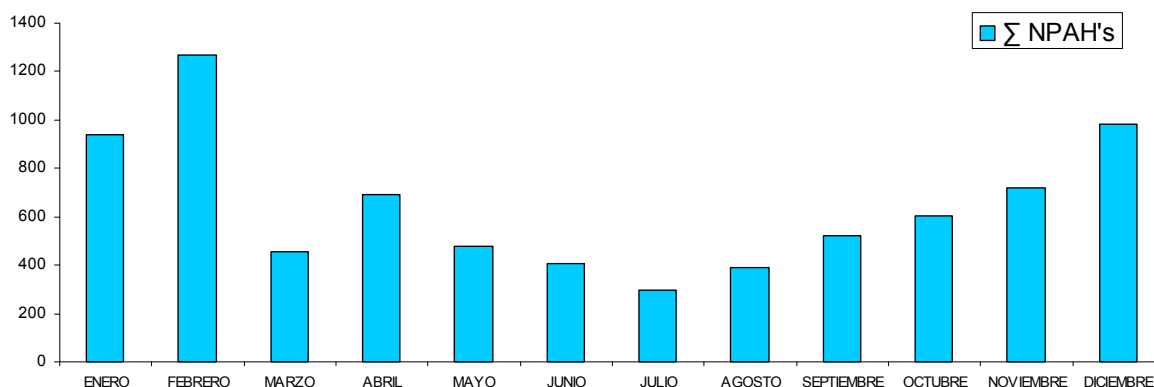


Figura III.11. Variación mensual de la suma de los cinco NPAH's estudiados en PM₁₀.

La distribución estacional de la suma de los compuestos estudiados deducidos como valores máximos, mínimos y promedio de concentración se adjunta en la Tabla III.4. Como puede observarse, no se midieron significativas variaciones en los niveles promedio, aunque los niveles máximos se mantuvieron durante todo el año, a excepción de la época estival en la que se produjo una reducción de hasta el 60%.

Tabla III.4. Concentraciones de la suma de los 5 NPAH's en las estaciones del año para PM₁₀

| ng m ⁻³ | INVIERNO | PRIMAVERA | VERANO | OTONO |
|--------------------|----------|-----------|--------|-------|
| MAXIMO DIA | 0.24 | 0.30 | 0.11 | 0.24 |
| MINIMO DIA | 0.088 | 0.092 | 0.085 | 0.087 |
| PROMEDIO | 0.15 | 0.14 | 0.10 | 0.13 |

2.2.1.3. OHPAH's

En el caso de los OHPAH's se observa claramente un aumento de las concentraciones en invierno (Figura III.12), con concentraciones mayores de 2-OHPH frente a los correspondientes a 1-OHPyr. Esta variación estacional fue aparentemente más apreciable que en el caso de los derivados nitrados.

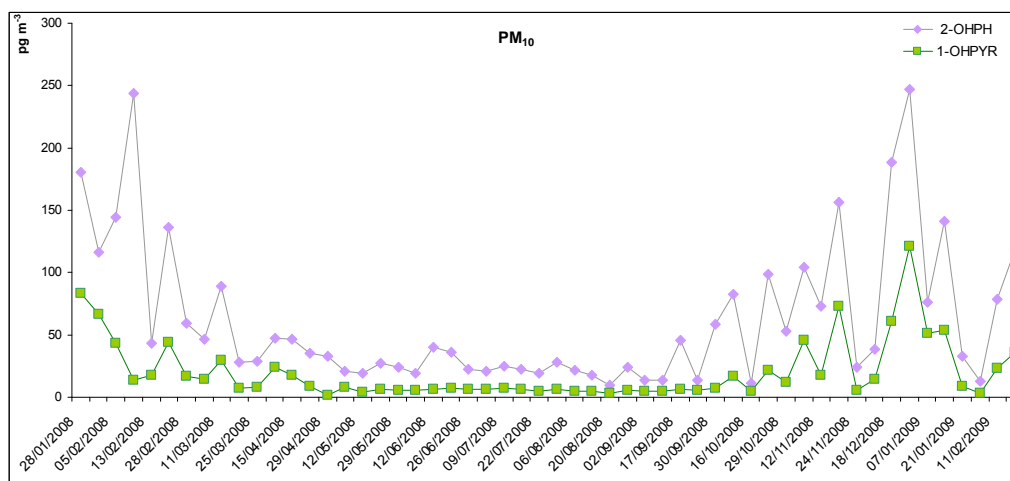


Figura III.12. Variación anual de los OHPAH's estudiados

Se alcanzaron máximos de 247 pg.m⁻³ para OHPH y de 121 pg.m⁻³ para OHPyr registrados ambos el día 22 de diciembre de 2008, mientras que los mínimos fueron de 10 pg m⁻³ para OHPH (20 de agosto de 2008) y 2 pg.m⁻³ para OHPyr (29 de abril de 2008).

La Figura III.13 muestra las concentraciones promedio mensuales del año de muestreo, indicando una pronunciada disminución en los meses estivales. Así, los niveles de concentración del OHPh y OHPyr en diciembre son del orden de 160 y 65 pg.m^{-3} , respectivamente, mientras que en agosto, las concentraciones disminuyen hasta 19 y 10 pg.m^{-3} respectivamente.

Comparativamente con los PAH's equivalentes, los valores promedio de los niveles de concentración de los derivados hidroxilados son 2.5 órdenes de magnitud más bajos en el caso del hidroxifenantreno, mientras que para el hidroxipireno la proporción fue de 13 órdenes por debajo.

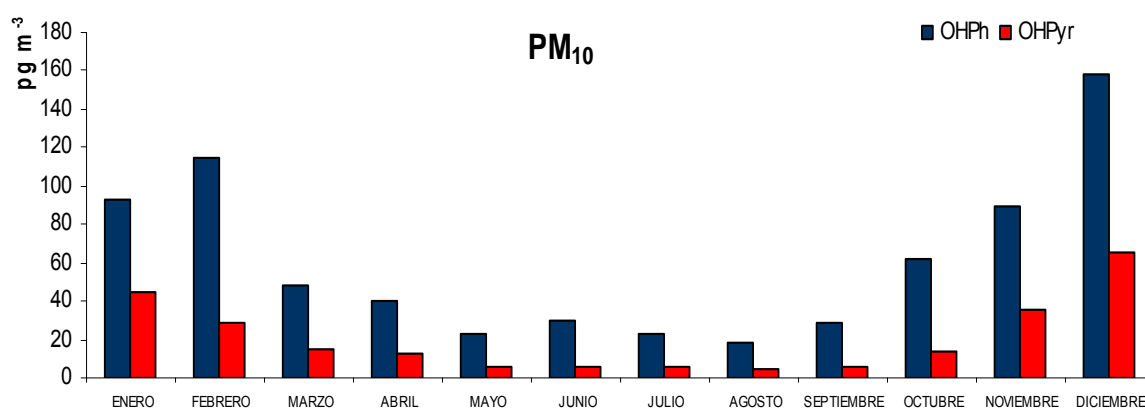


Figura III.13. Variación mensual de los OHPAH's determinados en PM_{10}

En general los hidroxi derivados son menos volátiles que los PAH's equivalentes, por lo que tienden a estar más asociados a partículas (Vione et al., 2004). En cuanto a las posibles fuentes de emisión de estos derivados hidroxilados, se incluye su emisión directa desde fuentes de combustión y motores diésel (Atkinson et al., 1987) y su formación a través de la foto-oxidación de los PAH's equivalentes o bien mediante adición de radicales hidroxilo a éstos o a sus derivados nitrados (Atkinson and Arey, 2003). Asimismo, son menos estables que los PAH's equivalentes y pueden ser más fácilmente degradados bajo altas temperaturas ambientales, provocando su menor abundancia en verano respecto al invierno (Wang et al., 2007). Aunque el número de estudios realizados sobre la determinación de hidroxiderivados de PAH's en atmósfera es realmente escaso, los resultados obtenidos en este trabajo están de acuerdo en general con los documentados bibliográficamente (Galceran and Moyano, 1995; Wang et al., 2007).

Representando el sumatorio de ambos derivados (Figura III.14), se obtuvieron valores máximos de concentración de 1.1 ng.m⁻³ registrados en febrero y mínimos de 0.09 ng.m⁻³ registrados en agosto de 2008.

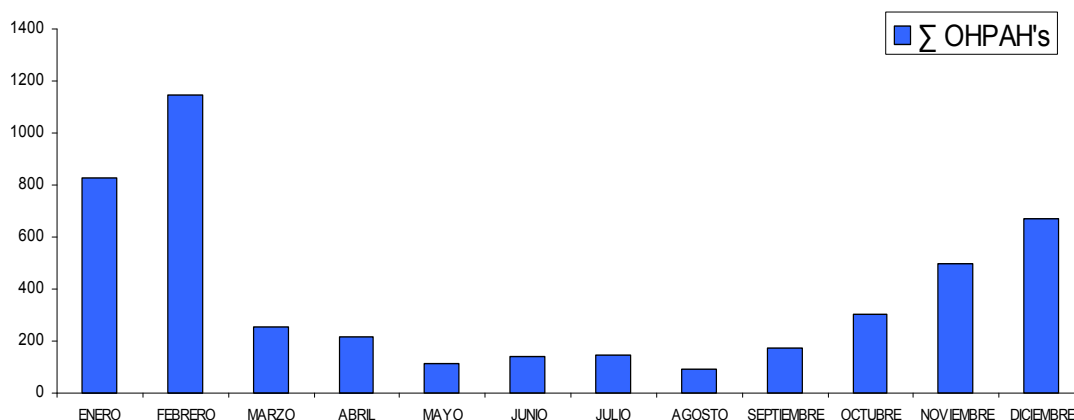


Figura III.14. Variación mensual de la suma de concentraciones medidas de los dos OHPAH's estudiados

En la Tabla III.5 se muestra la variación estacional de la suma de concentraciones de los dos hidroxi-derivados.

Tabla III.5. Suma de las concentraiones de los dos OHPAH's en las estaciones del año para PM₁₀

| ng m ⁻³ | INVIERNO | PRIMAVERA | VERANO | OTOÑO |
|--------------------|----------|-----------|--------|-------|
| MAXIMO DIA | 0.37 | 0.12 | 0.046 | 0.23 |
| MINIMO DIA | 0.016 | 0.023 | 0.013 | 0.016 |
| PROMEDIO | 0.16 | 0.049 | 0.029 | 0.075 |

2.2.2 Fase particulada PM_{2.5}

2.2.2.1. PAH's

En las Figuras III.15-III.17 se representan las variaciones anuales correspondientes a las concentraciones de los **PAH's** estudiados en la fracción PM_{2.5}. Análogamente al caso de las muestras PM₁₀ y como era de esperar, se obtuvo un claro perfil estacional con niveles de concentración más elevados en los meses de invierno frente a los correspondientes a los meses de verano. Asimismo, las concentraciones medidas fueron más reducidas que para las de PM₁₀.

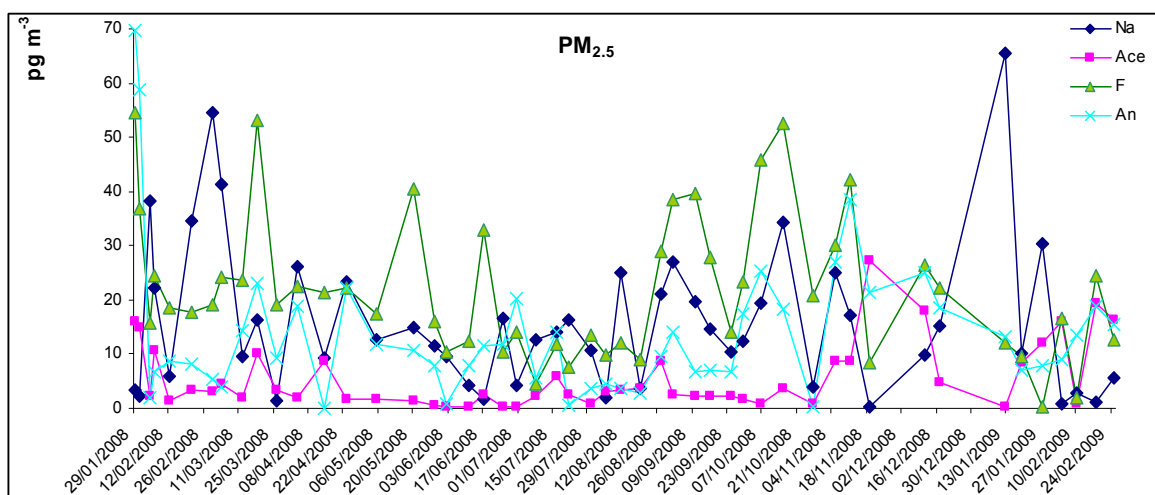


Figura III.15. Variación anual de los PAH's minoritarios en la fracción PM_{2.5}

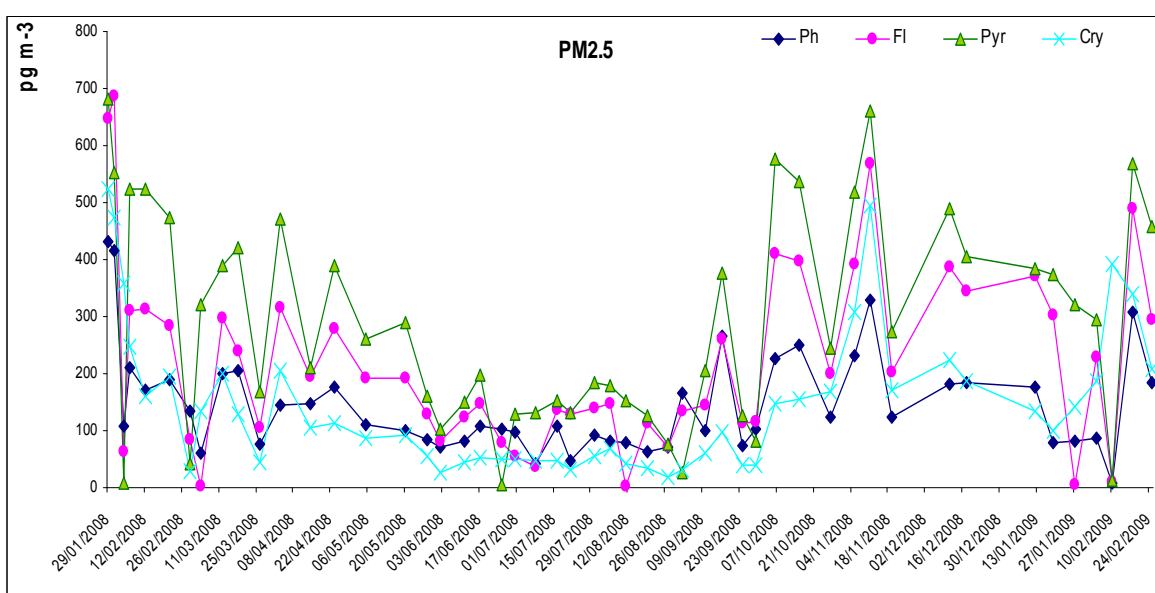


Figura III.16. Variación anual de los PAH's mayoritarios en la fracción PM_{2.5}

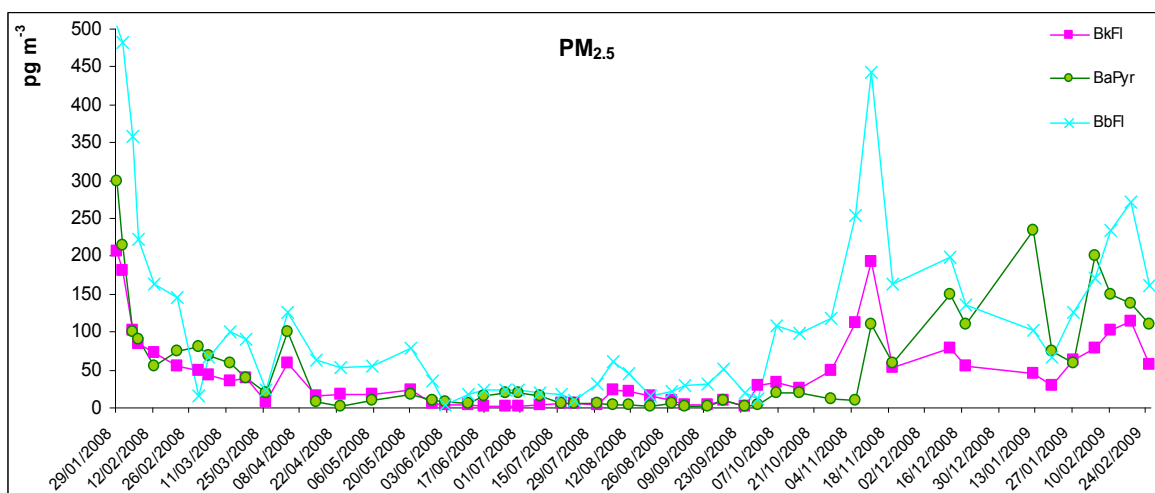


Figura III.17. Variación anual del resto de los PAH's en la fracción PM_{2.5}

Como en la fracción de PM_{10} , los compuestos predominantes en la mayoría de los meses fueron Ph, Pyr, Cry, con máximos de 432, 683 y 523 $pg.m^{-3}$, respectivamente, obtenidos el 29 de enero de 2008, y el Fl con un máximo de 687 obtenido el 31 de enero de 2008. Los mínimos se obtuvieron en los meses estivales, al igual que en la fracción de PM_{10} , así el Ph registró un mínimo de 43 $pg.m^{-3}$ el día 8 de julio de 2008, el Pyr de 6 $pg.m^{-3}$ (25 de junio de 2008) y el Cry de 17 $pg.m^{-3}$ (27 de agosto de 2008).

En la Figura III.18 se incluye la variación mensual de las concentración de los PAH's agrupados conforme al número de anillos presente en su molécula.

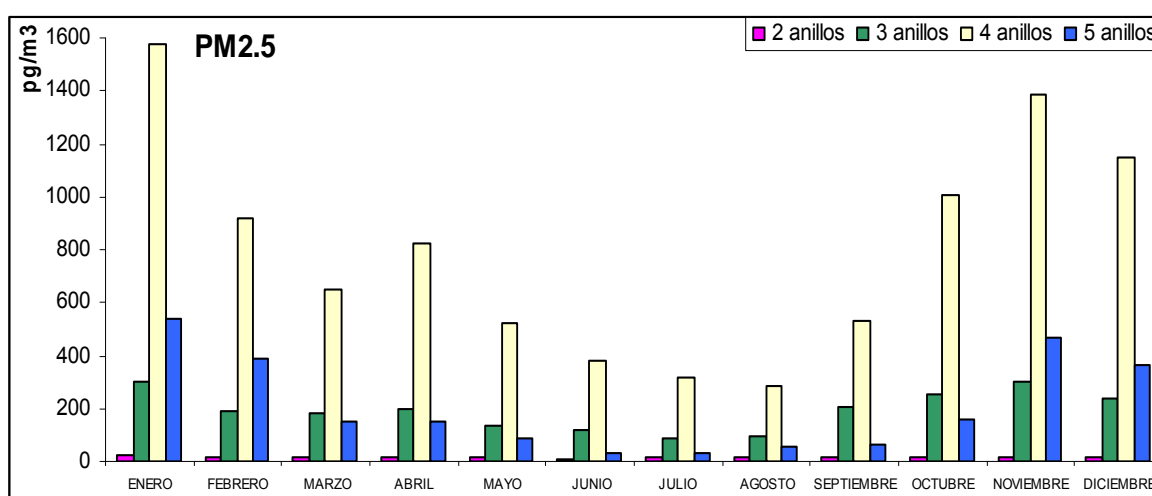


Figura III.18. Variación estacional de los PAH's en la fracción $PM_{2.5}$

En la Figura III.19 se representa la suma de las concentraciones de los 12 PAH's estudiados mensualmente, observándose un aumento de los niveles en los meses fríos y la disminución a lo largo de los meses de primavera y verano. Se alcanzaron como suma de concentraciones, entre 6-13 $ng.m^{-3}$ en invierno y 1-4 $ng.m^{-3}$ en verano. Similar al perfil obtenido para PM_{10} , los meses de enero y febrero fueron los que más contribuyeron en las concentraciones de los PAH's.

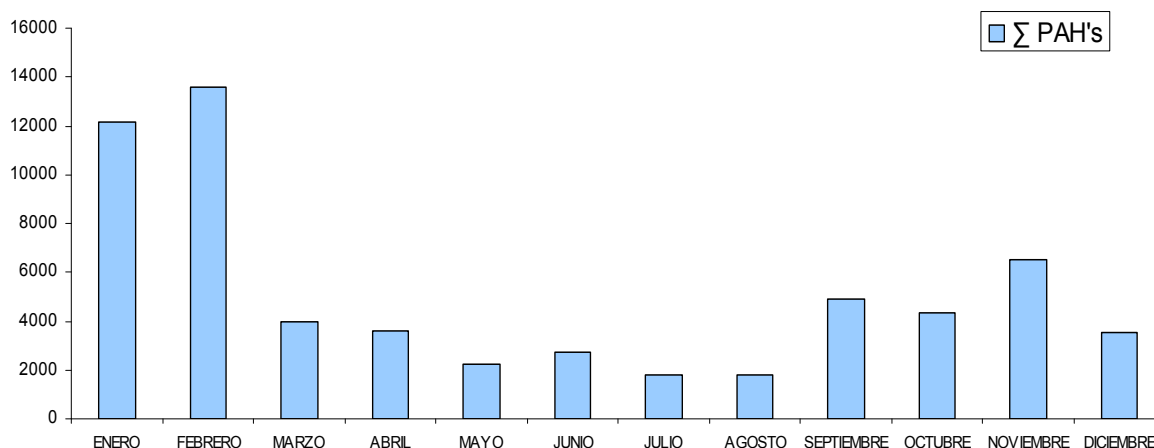


Figura III.19. Variación mensual de la suma de los PAH's estudiados

En la Tabla III.6 se muestran las concentraciones promediadas de la suma de concentraciones de los PAH's deducidas para cada una de las cuatro estaciones del año. PM_{10} .

Tabla III.6. Concentraciones de la suma de los 12 PAH's en las estaciones del año para $PM_{2.5}$

| ng m ⁻³ | INVIERNO | PRIMAVERA | VERANO | OTOÑO |
|--------------------|----------|-----------|--------|-------|
| MAXIMO DIA | 4.4 | 1.6 | 0.98 | 3.2 |
| MINIMO DIA | 0.59 | 0.49 | 0.32 | 0.42 |
| PROMEDIO | 1.8 | 0.98 | 0.49 | 1.3 |

2.2.2.2. NPAH's

En la Figura III.20 se muestran las variaciones anuales de los cinco NPAH's estudiados. En este caso las concentraciones de nitropireno no fueron tan elevadas como en PM_{10} , llegando en este caso a alcanzar un máximo de 84 $pg.m^{-3}$ el 1 de septiembre y un mínimo de 15 $pg.m^{-3}$ el 4 de marzo de 2008.

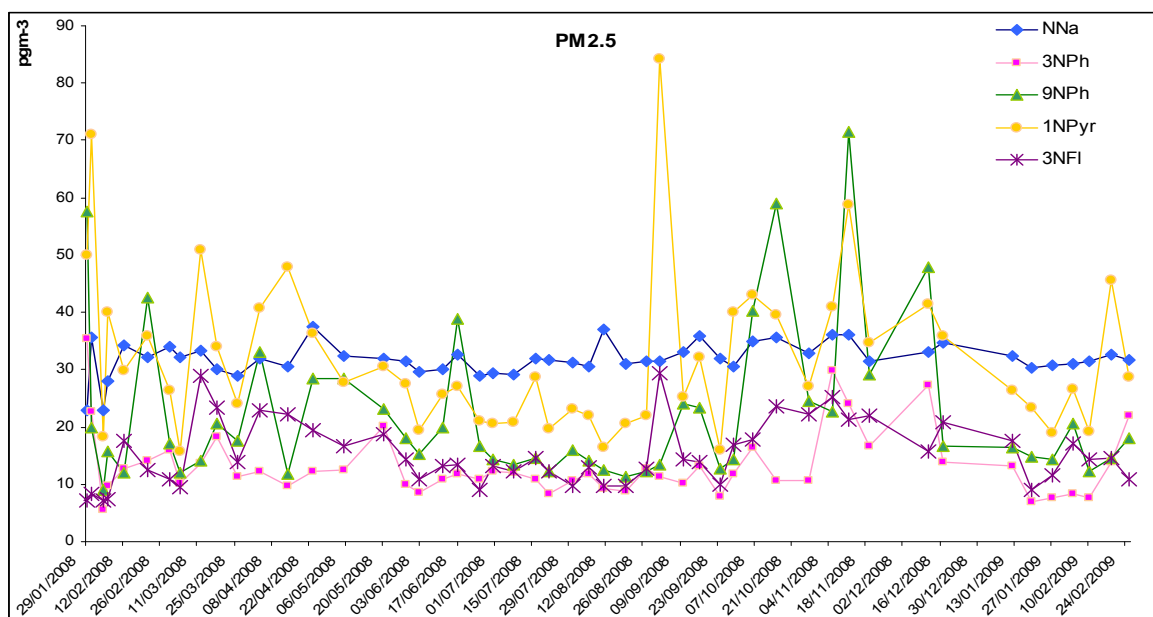


Figura III.20. Variación semanal de los NPAH's en PM_{2.5}

Las medidas de nitronaftaleno, al igual que en la fracción de PM₁₀, tampoco indicaron variaciones de concentración significativas durante todo el muestreo, con un máximo de 37 pg.m⁻³ (23 de abril) y un mínimo de 23 pg.m⁻³ (29 de enero de 2008). Los perfiles de los nitro fenantrenos a lo largo del muestreo presentaron concentraciones inferiores respecto a las medidas en PM₁₀: máximos de 35 y 72 pg.m⁻³ para el 3-NPh y 9-NPh, obtenidos el 29 de enero y el 11 de noviembre de 2008 respectivamente, y mínimos de 5 y 10 pg.m⁻³ registrados ambos el día 4 de febrero de 2008. Las variaciones de los niveles de concentración de NFI alcanzaron valores máximos de 29 pg.m⁻³ y mínimos de 7 pg.m⁻³ obtenidos los días 1 de septiembre y 29 de enero de 2008, respectivamente.

En la Figura III.21 se incluye la variación mensual de las concentraciones promedio de cada compuesto nitrado, con mayores contenidos en las épocas frías respecto a las más calurosas.

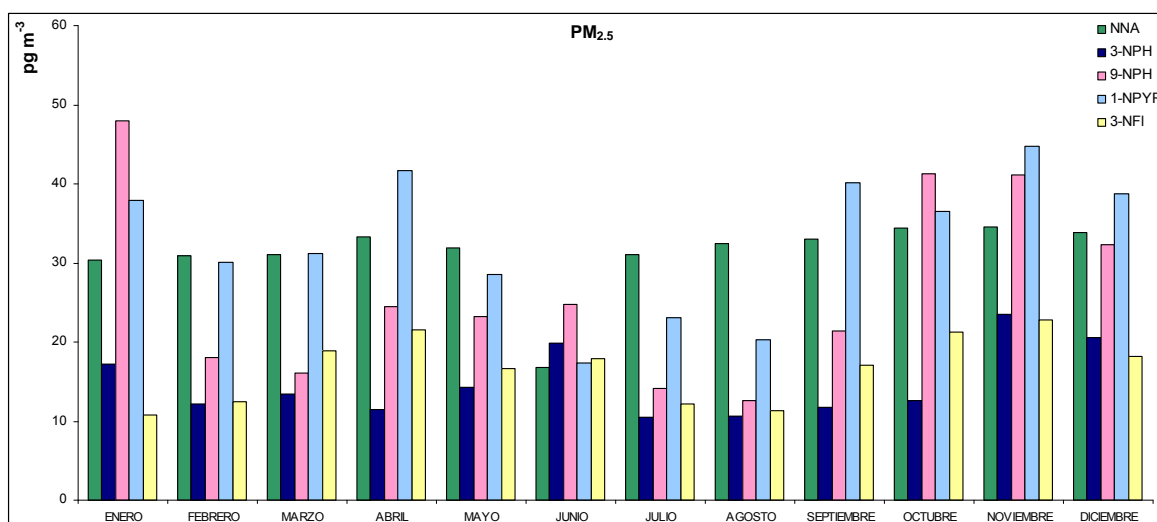


Figura III.21. Valores promedio mensuales de concentración de los NPAH's

Se alcanzaron concentraciones totales de NPAH's de entre 0.8-1.0 ng.m⁻³ en invierno y de 0.3-0.5 ng.m⁻³ en los de verano.

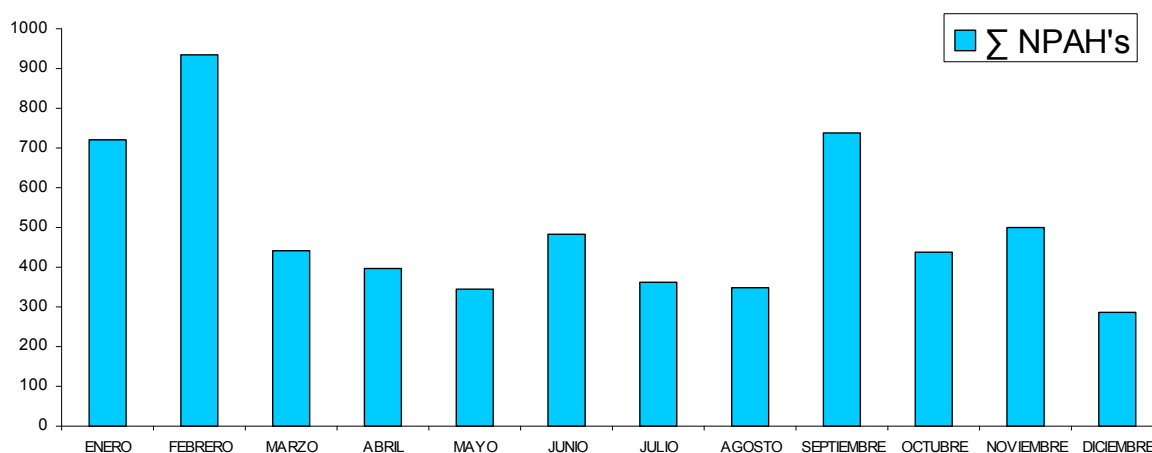


Figura III.22. Variación mensual de la suma de los NPAH's estudiados

En la Tabla III.7 se muestran los valores de la suma de concentraciones obtenidas de los nitroderivados para las diferentes estaciones del año. Los resultados obtenidos son muy similares a los de la fracción PM₁₀.

Tabla III.7. Concentraciones del ΣNPAH's de los 5 NPAH's en las diferentes estaciones del año para PM_{2.5}

| ng m ⁻³ | INVIERNO | PRIMAVERA | VERANO | OTOÑO |
|--------------------|----------|-----------|--------|-------|
| MAXIMO DIA | 0.27 | 0.14 | 0.12 | 0.21 |
| MINIMO DIA | 0.063 | 0.080 | 0.081 | 0.078 |
| PROMEDIO | 0.12 | 0.12 | 0.092 | 0.14 |

2.2.2.3. OHPAH's

La variación anual obtenida en la fracción $PM_{2.5}$ fue similar a la encontrada en PM_{10} en cuanto a los mayores niveles de concentración medidos en los meses fríos (Figura III.23). Respecto a la magnitud de los niveles de concentración obtenidos, el máximo alcanzado fue de 353 pg.m^{-3} para el OHPPh, y de 210 pg m^{-3} para el OHPyr registrados ambos el día 12 de enero de 2009, mientras que los mínimos correspondieron a 12 pg.m^{-3} para el OHPPh (27 de agosto de 2008), y 3 pg.m^{-3} para el OHPyr (26 de marzo de 2008). Estos valores máximos fueron más elevados que los encontrados en PM_{10} , si bien se registraron puntualmente un día de muestreo, mientras que el resto de las medidas indicaron siempre contenidos más bajos en $PM_{2.5}$.

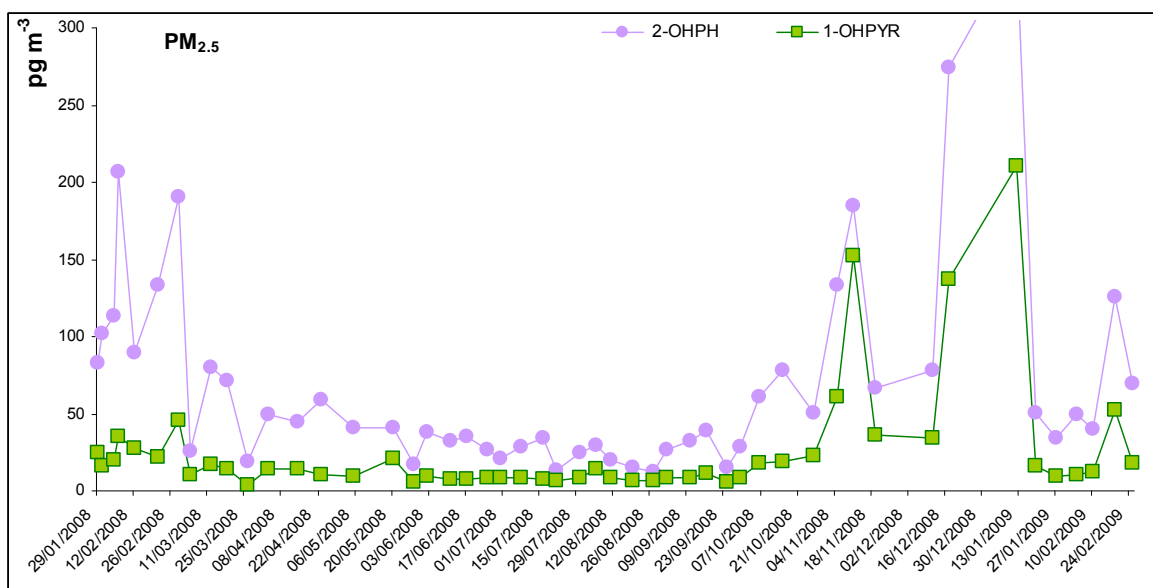


Figura III.23. Variación anual de los OHPAH's estudiados

La Figura III.24 representa la variación mensual de las concentraciones promedio de los hidroxilados de interés, mostrando pronunciadas diferencias entre los meses más fríos y calurosos. Así, las concentraciones alcanzadas en diciembre son de aproximadamente 170 y 85 pg.m^{-3} , mientras que para el mes de agosto, las concentraciones disminuyen hasta 19 y 9 pg.m^{-3} para el OHPPh y el OHPyr respectivamente.

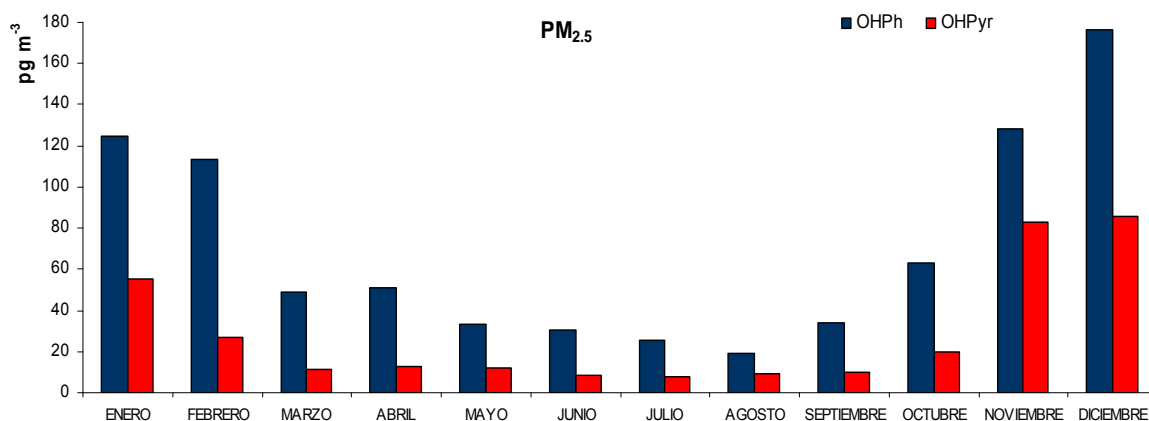


Figura III.24. Variación estacional de los OHPAH's en PM_{2.5}

La suma de los dos compuestos indicó valores máximos de concentración de 1.1 ng m⁻³ registrado en febrero y unos mínimos de 0.09 ng.m⁻³ registrado en agosto de 2008 (Figura III.25)

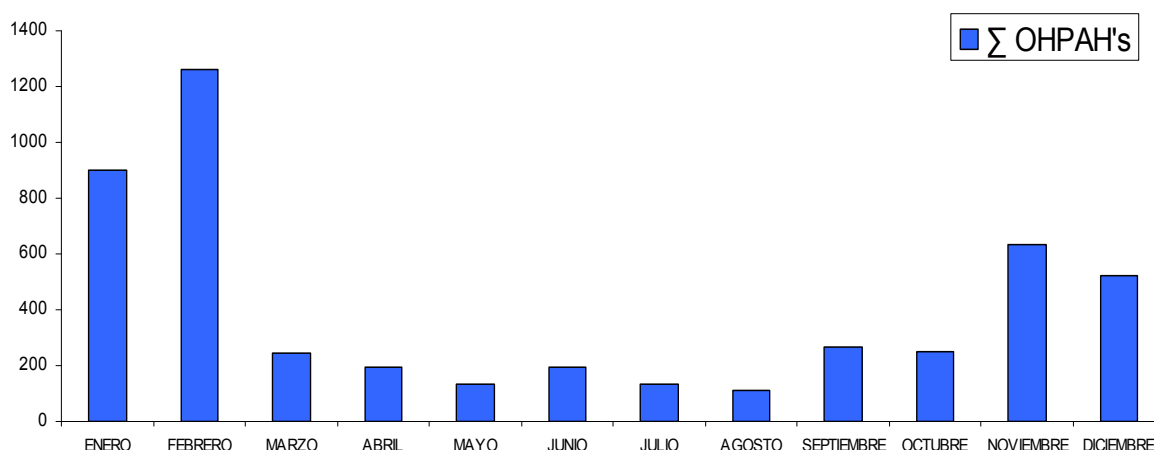


Figura III.25. Variación mensual de ΣOHPAH's estudiados

En la Tabla III.8 se muestran los máximos, mínimos y concentraciones promedio de la suma de los dos derivados hidroxilados para las diferentes estaciones del año. Los resultados obtenidos son muy similares a los de la fracción PM₁₀.

Tabla III.8. Concentraciones la suma de los dos OHPAH's en las diferentes estaciones del año medidos en PM_{2.5}

| ng m ⁻³ | INVIERNO | PRIMAVERA | VERANO | OTOÑO |
|--------------------|----------|-----------|--------|-------|
| MAXIMO DIA | 0.56 | 0.10 | 0.048 | 0.34 |
| MINIMO DIA | 0.043 | 0.023 | 0.019 | 0.020 |
| PROMEDIO | 0.17 | 0.057 | 0.034 | 0.10 |

2.2.3. Espumas de poliuretano PUFs

2.2.3.1. PAH's

Las Figuras III.26 -III.29 representan las variaciones de los valores de concentración medidos durante el periodo de muestreo en la fase gaseosa.

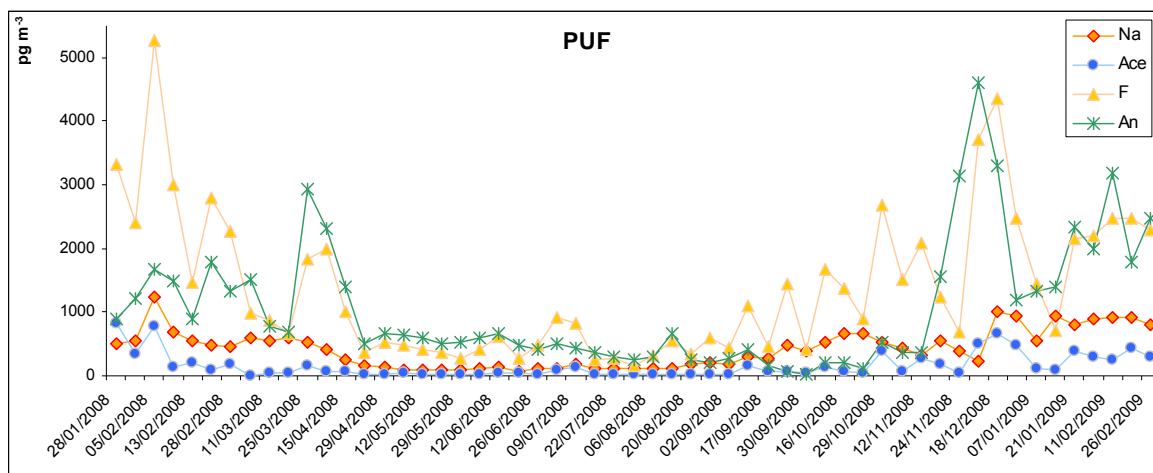


Figura III.26. Variación anual de las concentraciones medidas de los PAH's más volátiles

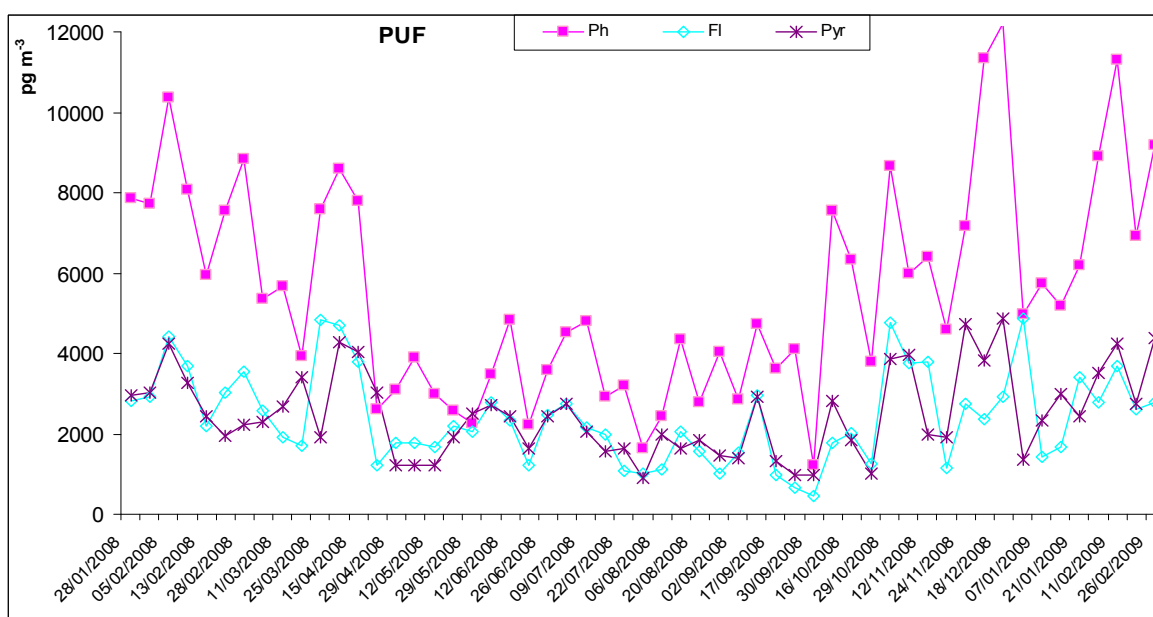


Figura III.27. Variación anual de las concentraciones medidas de los PAH's mayoritarios

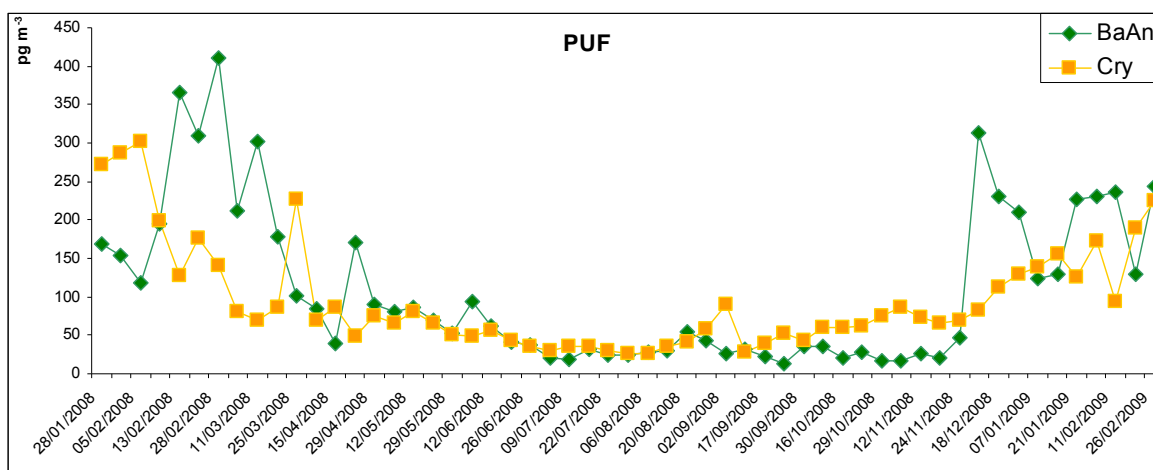


Figura III.28. Variación anual de los niveles de concentración medidos para el BaA y Cry.

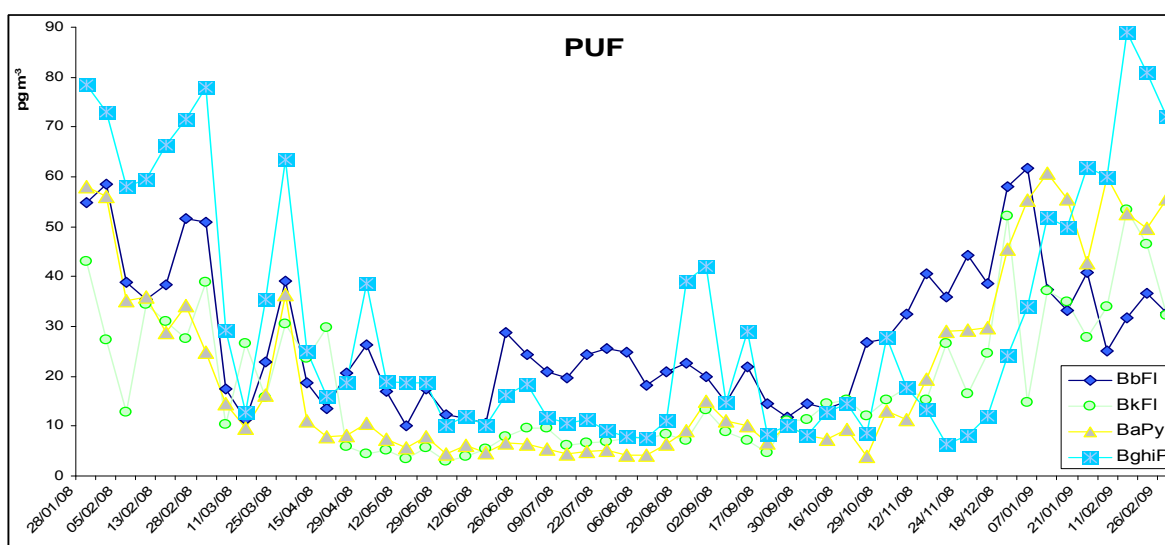


Figura III.29. Variación anual de los niveles de concentración medidos para el resto de los PAH's

Los compuestos mayoritarios en esta fracción fueron Na, F, Ph, An, Fl, y Pyr, llegando a alcanzar concentraciones superiores a 12000 pg.m^{-3} para el caso de Ph, y por encima de 1000 pg.m^{-3} para Na. Respecto a los minoritarios, se encontraron BaAn, Cry, BbFl, BkFl, BaPyr y BghiP, que son PAH's más pesados, y que por tanto se encuentran en menor proporción en la fase gaseosa, con concentraciones de 400, 300, 60, 50, 60 y 90 pg.m^{-3} respectivamente. Los PAH's predominantes son Ph, Fl, y Pyr, con unos promedios de máximos de 9500, 3388 y 3356 pg.m^{-3} , respectivamente. Los máximos de concentración registrados se encontraron en los meses de diciembre a febrero.

La distribución de los PAH's de interés agrupados según el número de anillos en la fracción gaseosa se representa en las Figuras III.30-31, siendo los más abundantes los formados por 3 y 4 anillos.

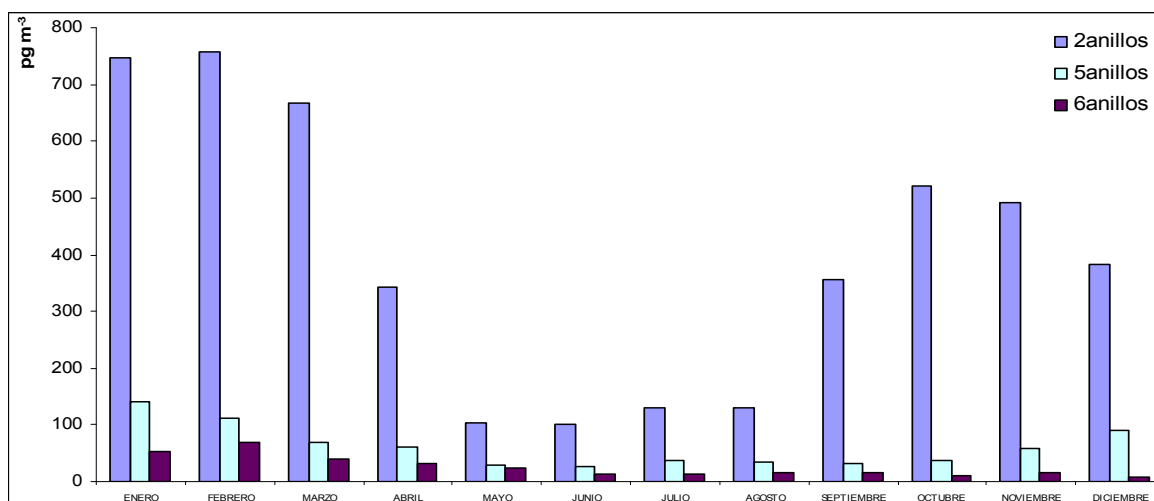


Figura III.30. Promedios de concentración para cada mes del año en función de la aromaticidad

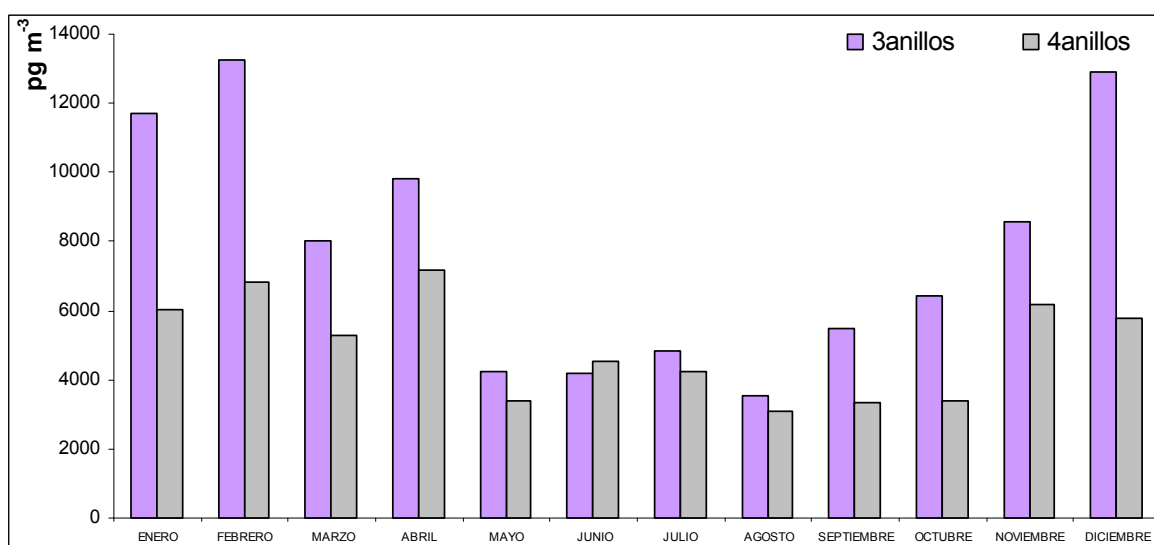


Figura III.31. Promedios de concentración para cada mes del año de los compuestos con 3 y 4 anillos

En la Figura III.32 se muestra la suma de las concentraciones de los 12 PAH's estudiados a lo largo de todo el mes, alcanzando una concentración total de PAH's de entre 73-141 ng.m⁻³ para los meses de invierno y de 30-40 ng.m⁻³ en los meses de verano.

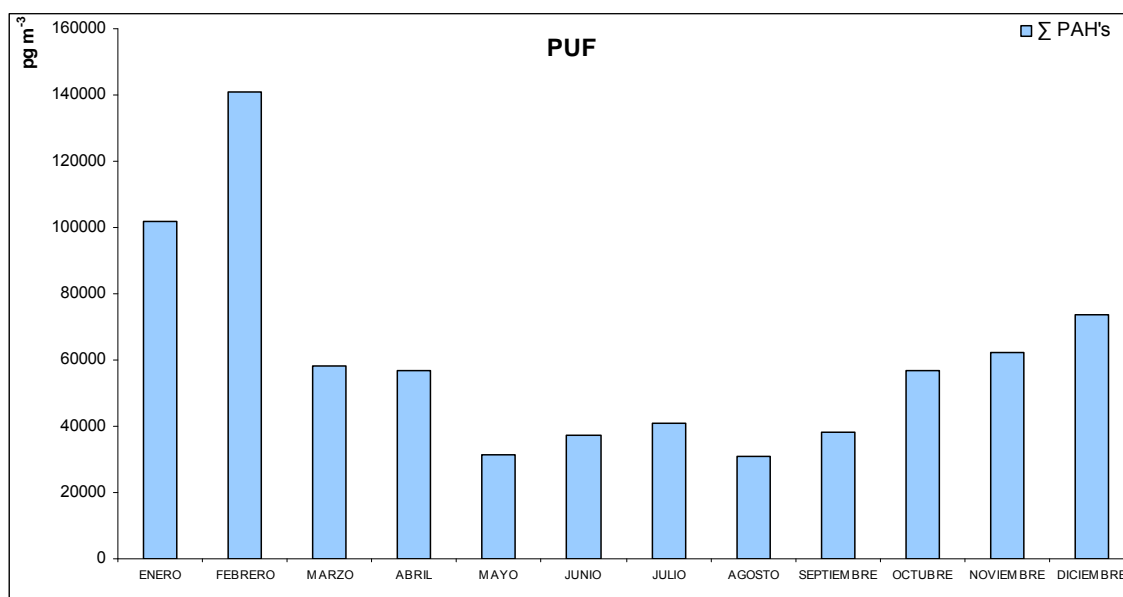


Figura III.32. Variación mensual de la suma de concentración de los 12 PAH's estudiados.

2.2.3.2. NPAH's

La distribución mensual de los cinco NPAH's estudiados en las muestras de fase gaseosa fue claramente diferente a las obtenidas en la fracción particulada (Figura III.33). Así, los niveles de concentración de nitro pireno y nitro fluoranteno estuvieron muy por debajo de los obtenidos en las fracciones particuladas y prácticamente sin variabilidad estacional.

En particular, se registró un máximo de 14 pg.m⁻³ el 11 de febrero de 2009 y un mínimo de 9 pg.m⁻³ el 3 de junio de 2008 en el caso del nitropireno, mientras que el nitrofluoranteno alcanzó un máximo de 12 pg.m⁻³ el 11 de febrero de 2009, y un mínimo de 5 pg m⁻³ el 1 de septiembre de 2008.

Sin embargo, el nitronaftaleno, de elevada volatilidad, presentó un máximo de 84 pg.m⁻³ el día 18 de diciembre de 2008, muy superior al obtenido en las fracciones particuladas. Los niveles mínimos se midieron el 12 de agosto de 2008 con 24 pg.m⁻³.

Los perfiles del 3- y 9- NPh presentaron concentraciones máximas de 49 y 65 pg.m⁻³ recogidas los días 22 de diciembre y 20 de febrero de 2008 respectivamente, y mínimos de 8 y 14 pg.m⁻³, del 30 de septiembre de 2008. Estos niveles no se diferenciaron tanto respecto a los obtenidos en las fracciones particuladas.

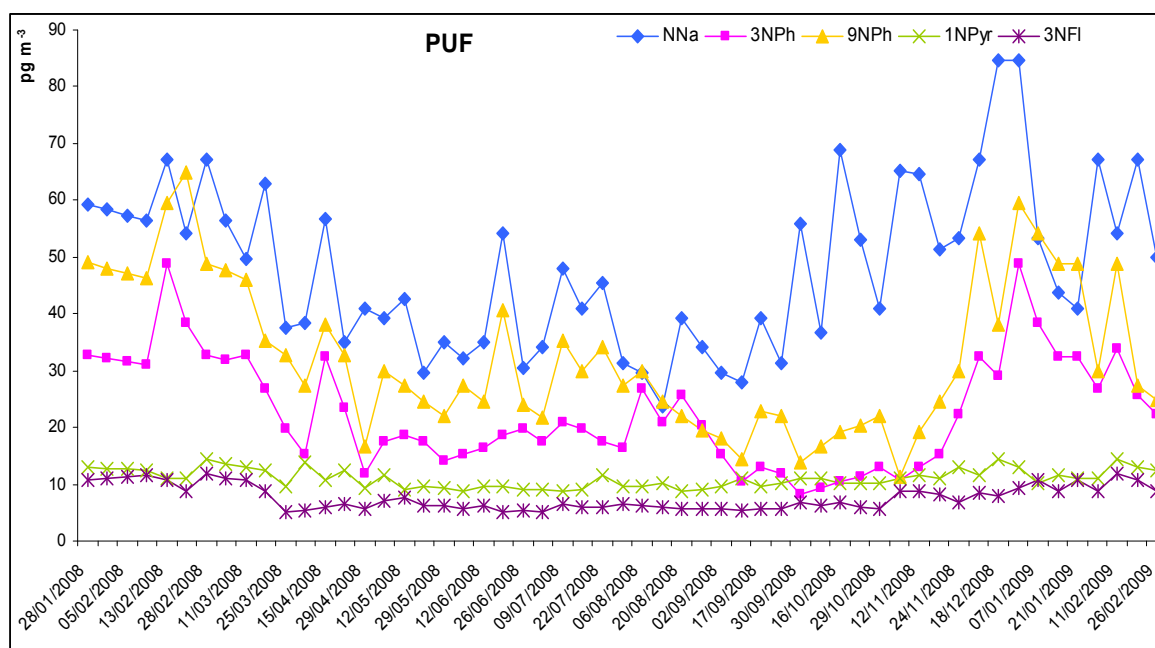


Figura III.33. Variación de los niveles de concentración de los NPAH's estudiados en PUF durante el año de muestreo.

Una representación de la variación mensual (Figura III.34) indica las diferencias en cuanto a las concentraciones medidas entre invierno y verano. Por una parte, los bajos niveles de nitropireno y nitrofluoranteno encontrados en las muestras de fase gaseosa estarían de acuerdo con la menor volatilidad que poseen y, por tanto, su mayor predisposición para encontrarse asociados a la fase particulada (Dimashki et al., 2000).

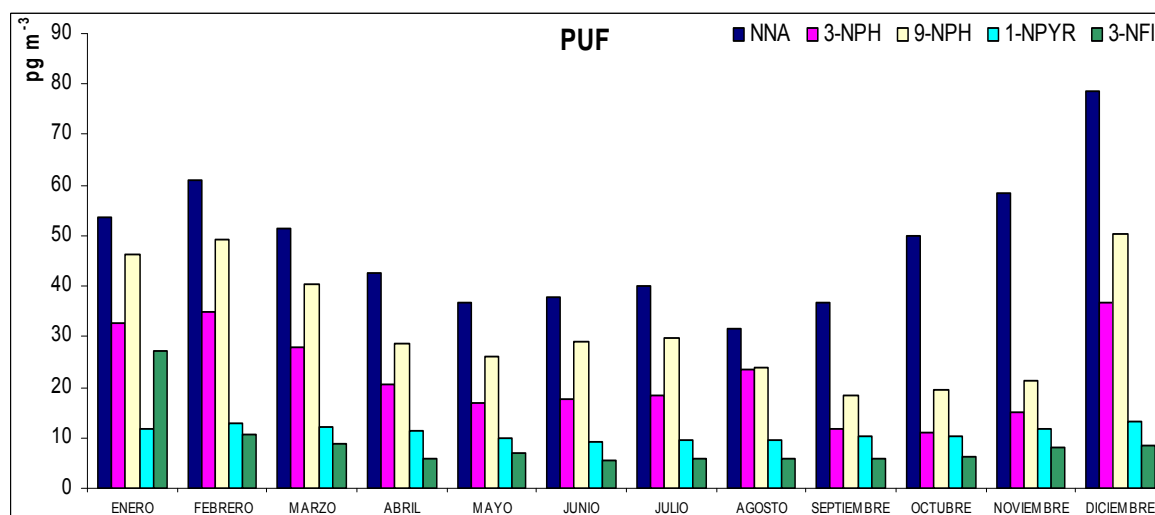


Figura III.34. Promedios de concentración de los NPAH's para cada mes del año

Por otra parte, la predominancia de nitronaftalenos y nitrofenantrenos en las muestras de fase gaseosa estaría justificada por su mayor volatilidad y la variabilidad de sus concentraciones en base a la influencia de parámetros como temperatura y radiación solar para producir su degradación.

El perfil obtenido según la variación de la suma de los NPAH's mensual en la fase gaseosa sigue la misma tendencia que la encontrada en la fase particulada, con concentración total de NPAH's de entre 0.5-1.0 ng.m⁻³ para meses de invierno y de 0.3-0.5 ng.m⁻³ en los meses de verano.

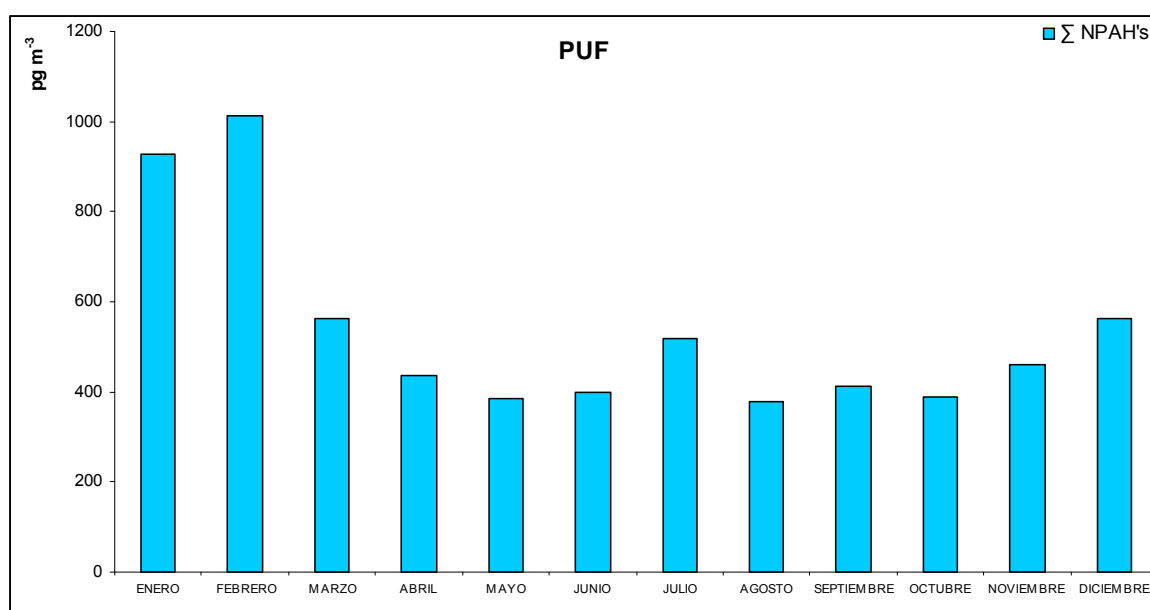


Figura III.35. Variación mensual de la suma de concentraciones obtenidas para los 5 NPAH's estudiados.

3. COMPARACIÓN DE LOS NIVELES DE CONCENTRACIÓN MEDIDOS

La Tabla III.9 recopila los valores promedio, mínimos y máximos valores de concentración medidos durante el muestreo anual en los tres tipos de muestras recogidas, así como los de los principales parámetros meteorológicos recogidos de la base de datos.

Tabla III.9. Valores para la fracción particulada de PM₁₀, PM_{2.5} y fracción gaseosa

| | PM10 n=55 | PM2.5 n= 49 | PUF n=55 |
|---|--------------------|-----------------------|-----------------------|
| | Promedio (min-max) | Promedio (min-max) | Promedio (min-max) |
| T(°C) | 16 (3-30) | 16 (3-31) | 16 (3-30) |
| Rad solar | 179 (35-315) | 180 (51-453) | 179 (35-315) |
| PM _{2.5} (µg.m ⁻³) | 16 (6-30) | 16 (5-34) | 16 (7-30) |
| PM ₁₀ (µg.m ⁻³) | 25 (7-54) | 25 (7-64) | 25 (7-54) |
| O ₃ (µg.m ⁻³) | 33 (7-69) | 33 (7-72) | 33 (7-69) |
| NO (µg.m ⁻³) | 46 (5-207) | 47 (4-204) | 46 (5-207) |
| NO ₂ (µg.m ⁻³) | 74 (34-135) | 75 (37-143) | 74 (34-135) |
| PAHs (pg.m⁻³) | | | |
| Na | 16 (<7.5-100) | 16 (<7.6-65) | 430 (71-1200) |
| Ace | 6.7 (<5.1-19) | 6.3 (<5.1-27) | 160 (<13-820) |
| F | 20 (<2.2-64) | 22 (<2.2-55) | 1400 (170-5300) |
| Ph | 160 (10-610) | 145 (7.6-435) | 5600 (1200-12000) |
| An | 18 (<2.4-56) | 14 (<2.4-70) | 1100 (18-4600) |
| Fl | 255 (25-820) | 220 (<4.2-690) | 2400 (460-4900) |
| Pyr | 250 (<4.4-840) | 290 (<6.1-685) | 2500 (920-4900) |
| BaAn | 90 (<4.7-500) | 76 (<4.7-320) | 110 (<10-410) |
| Cry | 175 (<4.9-920) | 150 (18-525) | 95 (26-300) |
| BbFl | 140 (<3.8-690) | 115 (<3.8-505) | 28 (10-62) |
| BkFl | 60 (<3.1-295) | 45 (<3.1-210) | 18 (<8.7-53) |
| BaPyr | 70 (<2.9-410) | 57 (<2.9-300) | 21 (<11-61) |
| NPAHs (pg.m⁻³) | | | |
| Nna | 33 (28-41) | 32 (23-37) | 48 (24-85) |
| 3-NPh | 18 (7.4-47) | 13 (<6.4-35) | 23 (8.3-49) |
| 9-NPh | 20 (12-64) | 22 (9.1-72) | 33 (11-65) |
| 1-NPyr | 41 (19-160) | 32 (16-84) | 11 (8.8-15) |
| NFl | 21 (9.2-64) | 15 (7.1-29) | 7.7 (<5.7-12) |
| OHPAHs (pg.m⁻³) | | | |
| OHPH | 63 (10-250) | 70 (12-355) | *** |
| OHPPyr | 20 (<7.8-120) | 25 (<7.8-210) | *** |

Los niveles de concentración de los PAH's e hidroxilados obtenidos en la fracción particulada PM_{2.5} en general fueron menores en un factor de entre 0.8 y 0.9 respecto a la fracción de PM₁₀, siendo incluso del orden de 0.70 para el caso de los nitroderivados. Hay que mencionar algunos compuestos para los que se obtuvieron valores máximos superiores en las medidas de PM_{2.5} frente a las de PM₁₀. En particular, se registraron para Ace, An, Pyr, 9-Nph y los dos hidroxilados estudiados y para todos ellos, dichos máximos se obtuvieron en dos muestreos que pudieron corresponder y justificarse con episodios muy puntuales de alguna fuente de emisión de estos compuestos en las proximidades del punto de muestreo. Una representación comparativa entre los niveles totales medidos de los compuestos de interés durante el muestreo anual en el material particulado se incluye en la Figura III.36.

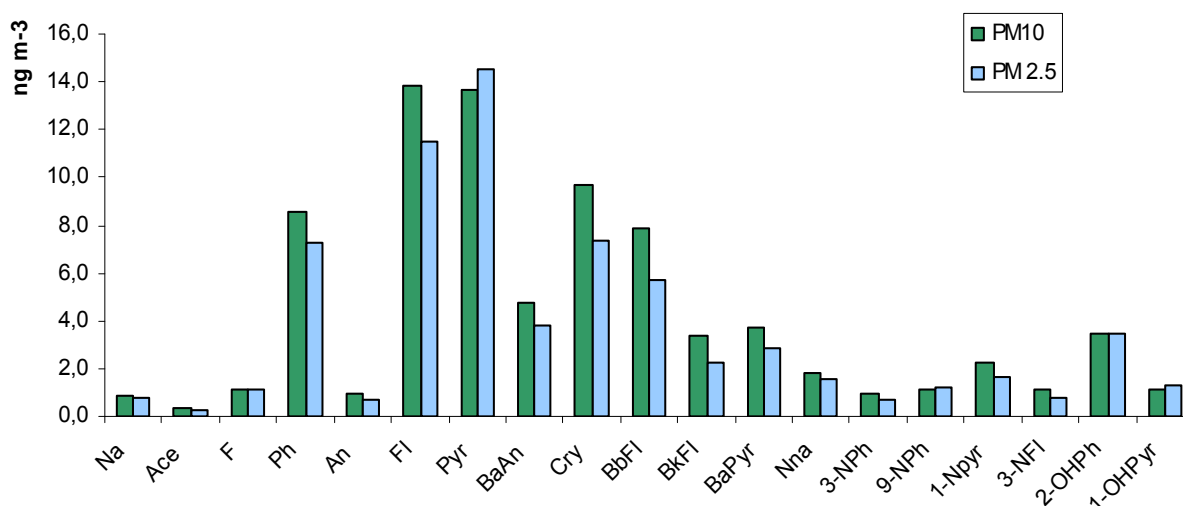


Figura III.36. Suma de los PAC's medidos en las dos fracciones particuladas recogidas durante el muestreo anual realizado.

En la Figura III.37 se representa la suma de los niveles de concentración de PAC's medidos en PM₁₀ y PUF durante todo el estudio anual, como una aproximación a la emisión anual de los compuestos estudiados al aire ambiente en la zona. Como puede observarse, los PAH's más volátiles fueron predominantes en la fracción gaseosa, con valores que alcanzaron los 300 (Ph), 125 (Fl y Pyr) y 50-60 ng.m⁻³ (F, An). En la fracción PM₁₀ se alcanzan sólo hasta los 5-10 ng.m⁻³, y corresponden con los de menor volatilidad, asociados mayoritariamente a la fracción particulada. Respecto a los derivados nitrados, los niveles totales anuales medidos fueron mayoritarios en la fracción gaseosa o particulada en función de la volatilidad del compuesto.

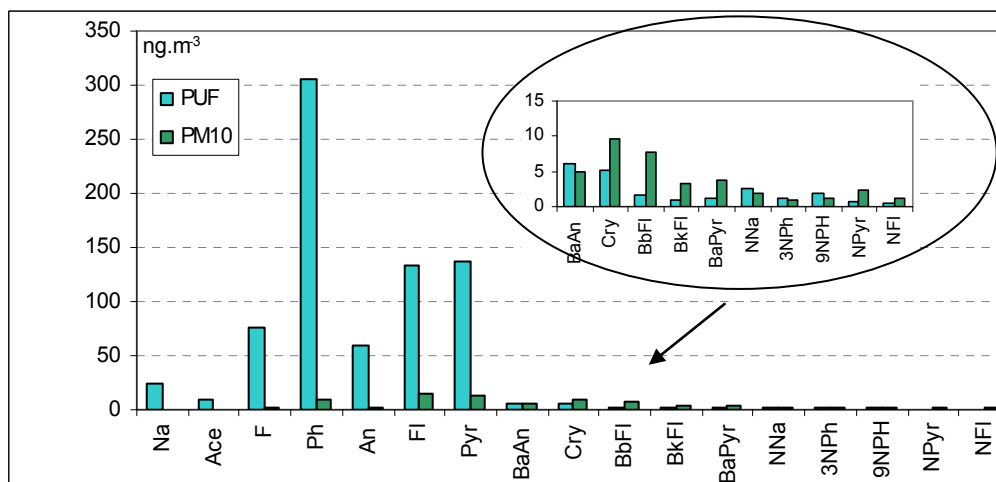


Figura III.37. Suma de los PAH's medidos durante el muestreo anual en las fracciones PM₁₀ y PUF

3.1. COMPARACION PAH's- NPAH's- OHPAH's

Las siguientes Figuras (III.38-III.46) representan las variaciones de las concentraciones medidas en este trabajo de cada derivado, bien hidroxilado o nitrado, respecto al hidrocarburo aromático policíclico. En particular, se representan los perfiles de concentración de Ph/2-OHPh/3-NPh/9-NPh, Pyr/1-OHPyr/1-NPyr y Fl/NFl en cada una de los tres tipos de fracciones investigadas.

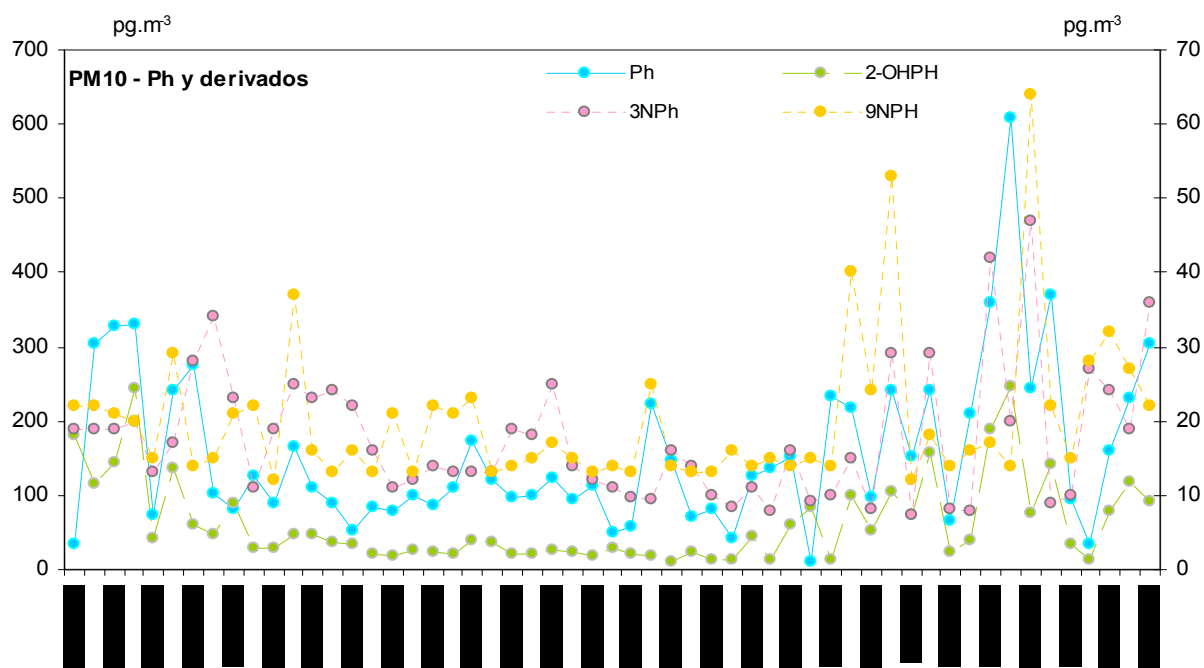


Figura III.38. Variación de la concentración medida de fenantreno y sus derivados en PM₁₀. Los valores correspondientes a los isómeros de nitro derivados se han asignado al eje secundario.

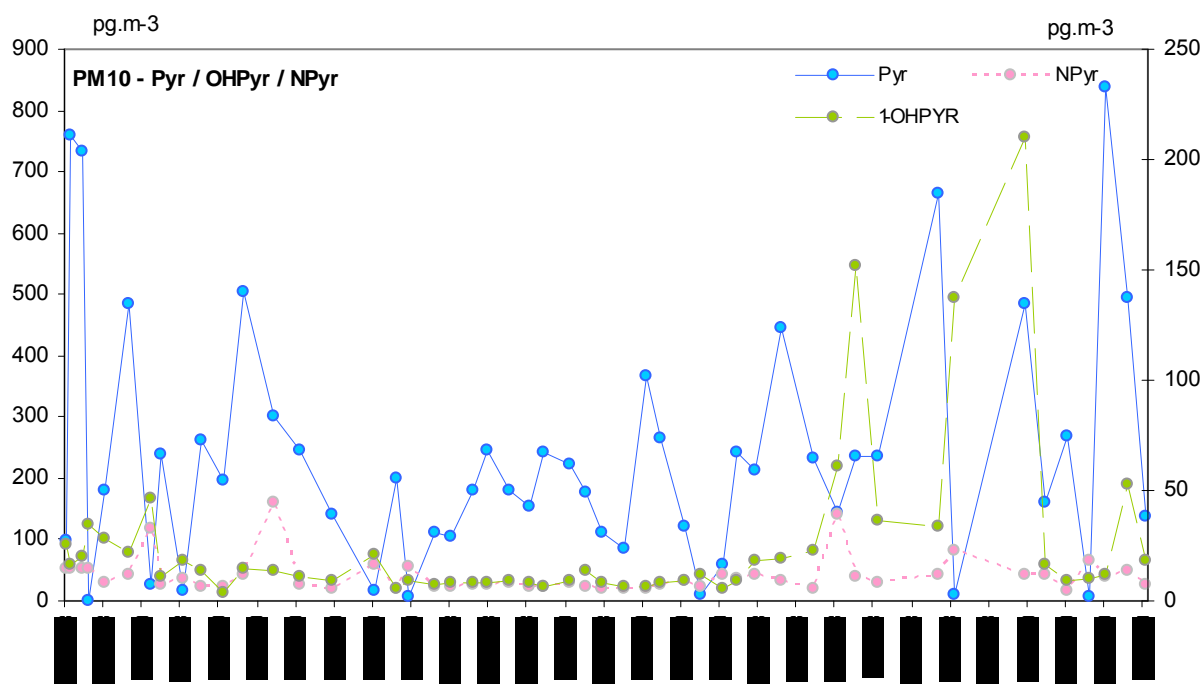


Figura III.39. Variación de la concentración medida de pireno y sus derivados en PM₁₀. Los valores de concentración correspondientes al hidroxí derivado se han asignado al eje secundario.

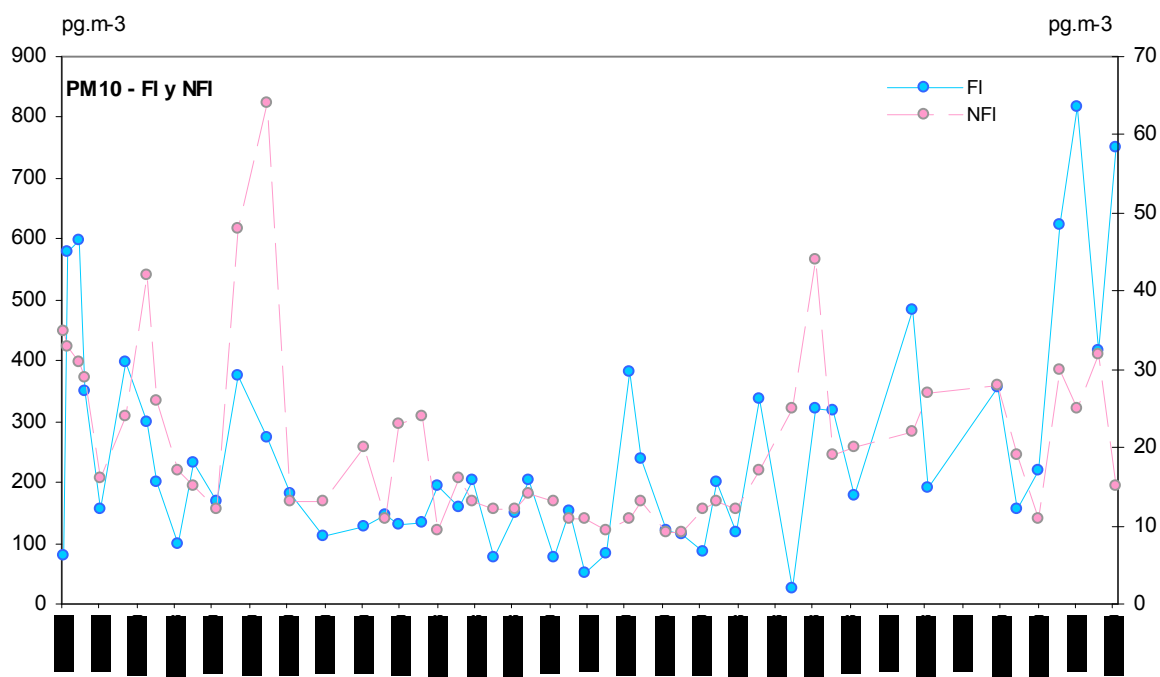


Figura III.40. Variación de la concentración medida de fluoranteno y sus derivados en PM₁₀. Los valores correspondientes a los nitro derivados se han asignado al eje secundario.

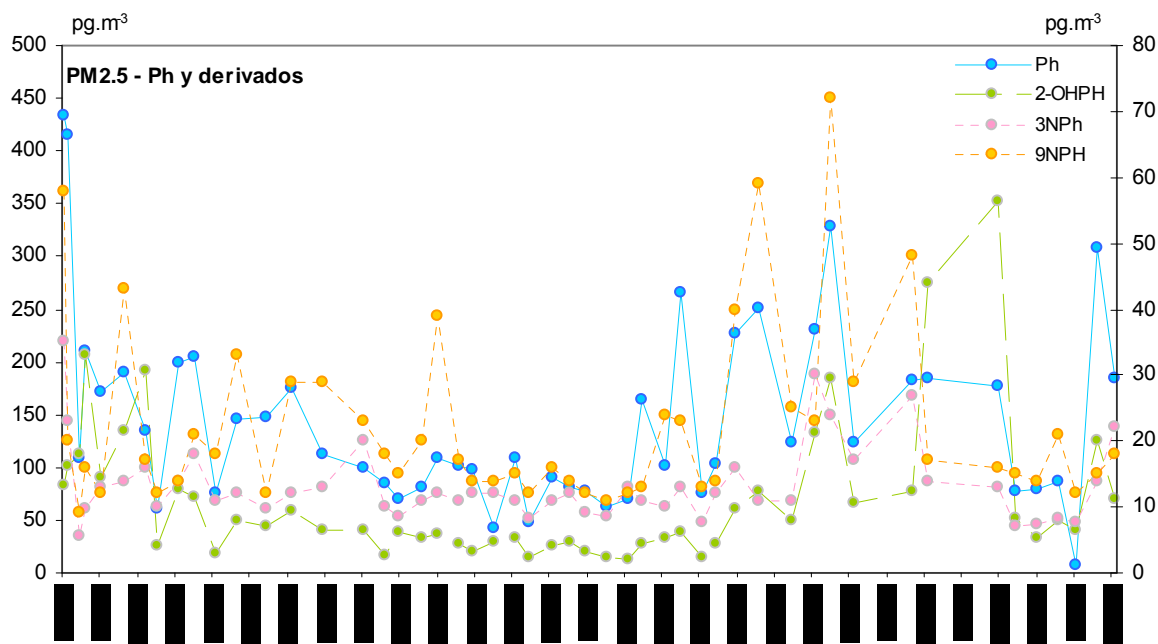


Figura III.41. Variación de la concentración medida de fenantreno y sus derivados en PM_{2.5}. Los valores correspondientes a los nitro derivados se han asignado al eje secundario.

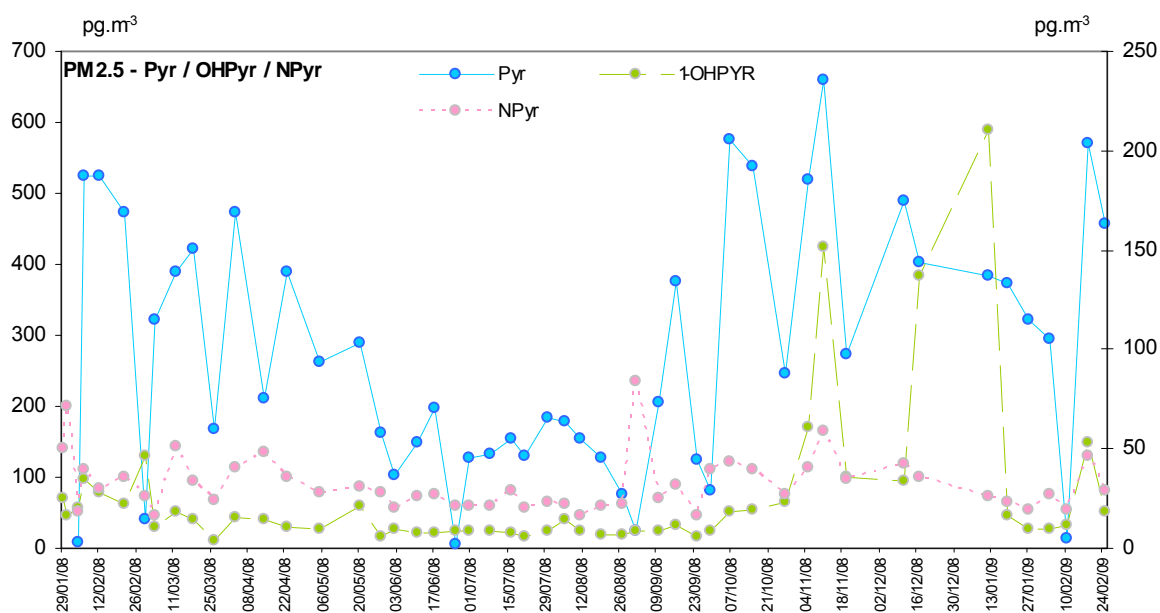


Figura III.42. Variación de la concentración medida de pireno y sus derivados en PM_{2.5}. Los valores correspondientes a los hidroxi y nitro derivados se han asignado al eje secundario.

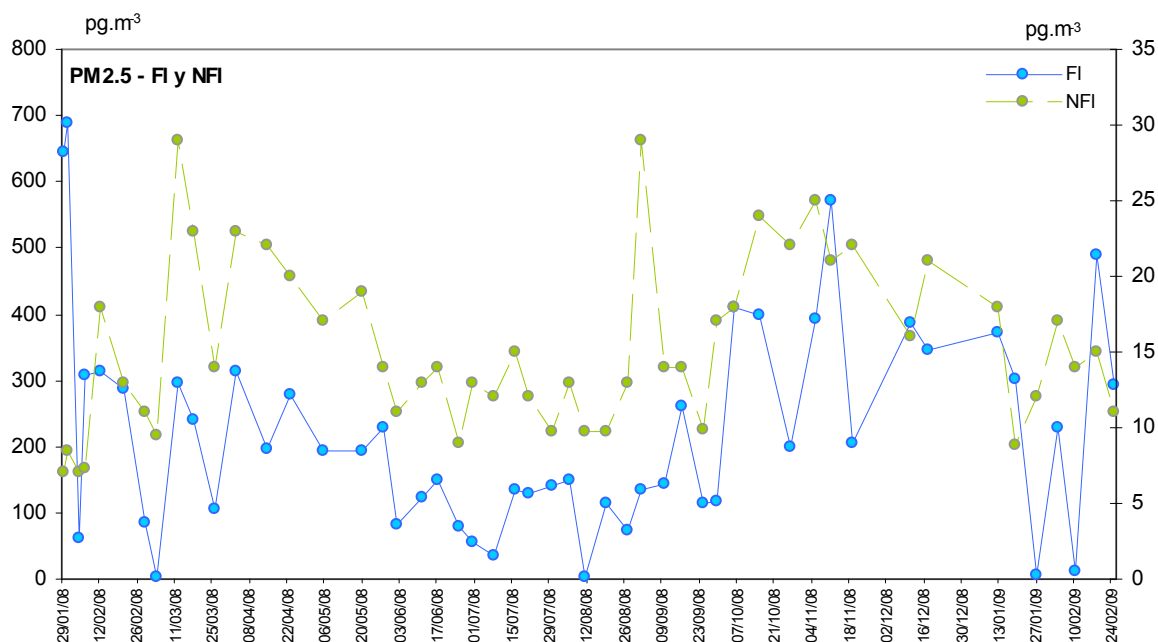


Figura III.43. Variación de la concentración medida de fluoranteno y sus derivados en PM_{2.5}. Los valores correspondientes al nitro derivado han sido asignados al eje secundario.

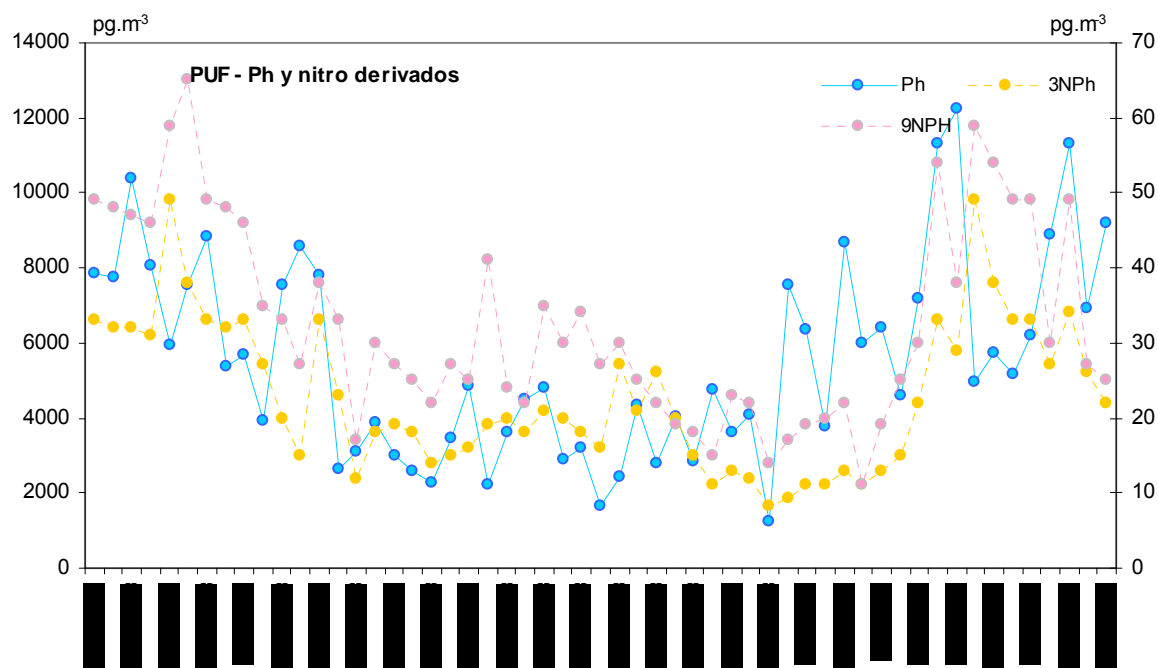


Figura III.44. Variación de la concentración medida de fenantreno y sus derivados en PUF. Los valores correspondientes a los nitro derivados se han asignado al eje secundario.

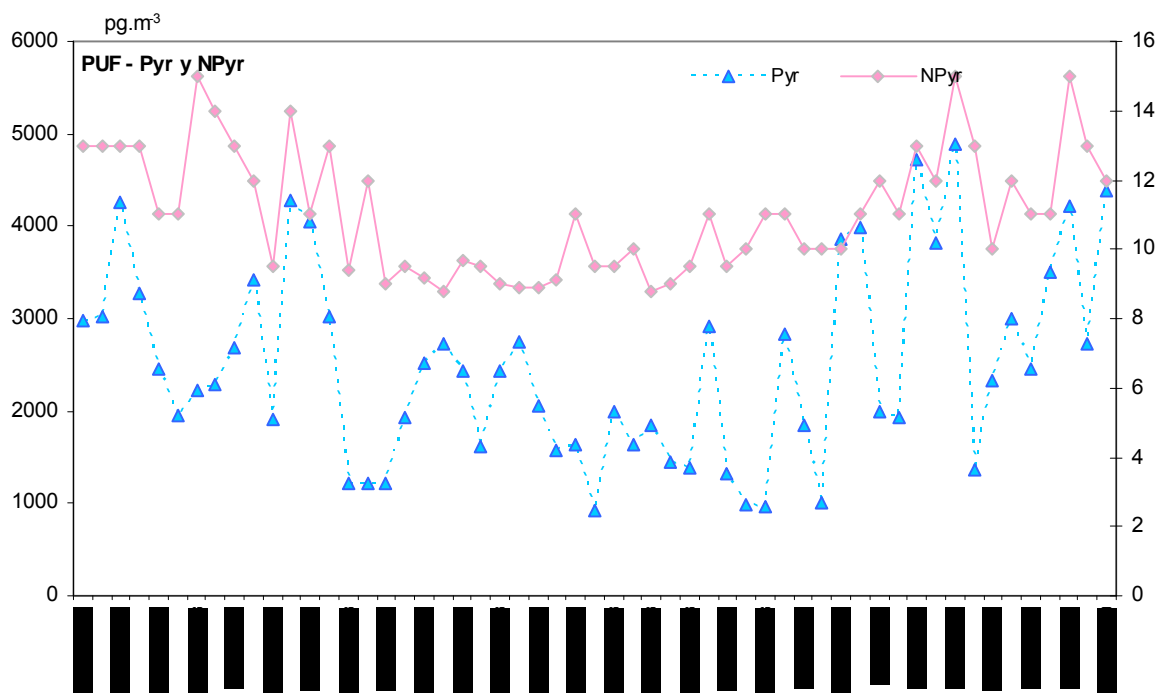


Figura III.45. Variación de la concentración medida de pireno y sus derivados en PUF. Los valores correspondientes a nitro derivados han sido asignados al eje secundario.

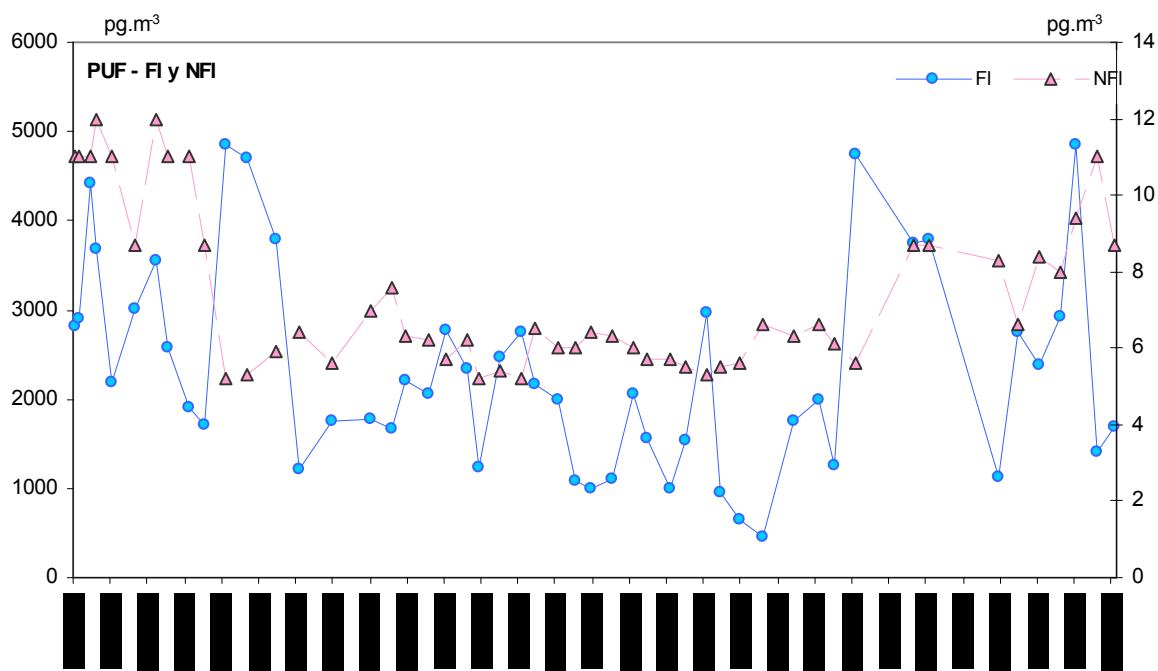


Figura III.46. Variación de la concentración medida de fluoranteno y sus derivados en PUF. Los valores correspondientes al nitro derivado han sido asignados al eje secundario.

A partir de las figuras, se observa que:

- Para ambas fracciones particuladas, se obtuvieron similares variaciones de concentración de fluoranteno/nitro-fluoranteno y fenantreno/nitro-fenantrenos.

Los perfiles de las concentraciones correspondientes a fenantreno/hidroxi-fenantreno fueron en general similares, aunque durante los meses de verano se observaron diferencias. En el caso del par pireno/hidroxi-pireno, los perfiles indicaron algunas diferencias, principalmente en la época más calurosa, en la que pocas variaciones de concentración se registraron para el hidroxi-pireno.

- Para la fracción gaseosa, se obtuvieron perfiles similares entre los valores de fenantreno/nitrofenantreno, mientras que para los correspondientes a fluoranteno/nitro-fluoranteno y pireno /nitro-pireno no se observaron de un modo tan pronunciado.

La concordancia entre los niveles de concentración medidos entre cada hidrocarburo y su derivado considerado indicaría el mismo tipo de emisión para los compuestos y comportamiento frente, por ejemplo, a la influencia de parámetros meteorológicos importantes como la temperatura o radiación solar, causando o favoreciendo la degradación de los nitrocompuestos (Librando et al, 2005).

3.2. EFECTO DE LA TEMPERATURA

Una representación gráfica más detallada de la variación de las concentraciones medidas con la temperatura se incluye en la Figura III.47, en las que se representan los niveles totales de los compuestos policíclicos estudiados en función de cinco intervalos de temperatura. Los datos corresponden a los resultados obtenidos a partir del análisis de las dos fracciones particuladas y la fracción gaseosa. La línea central muestra la mediana, la caja delimita los cuartiles inferior y superior (25 y 75) y los extremos de las líneas verticales corresponden a los cuartiles 10 y 90. Los puntos más apartados muestran los datos anómalos.

Respecto a los resultados correspondientes a los PAH's y NPAH's, puede apreciarse la disminución de las concentraciones medias en las tres fracciones conforme aumenta la temperatura, estabilizándose aproximadamente los niveles a valores superiores a 15°C. Asimismo, se observa una disminución significativa en la variabilidad de los datos conforme se incrementa la temperatura. Esta mayor variabilidad de los datos obtenidos a bajas temperaturas debe estar relacionada con la influencia de otros parámetros

meteorológicos, como presencia de viento o lluvia, que producirían la disminución de los niveles asociados a la época invernal.

En el caso de los OHPAH's, también se observa en general una disminución en cuanto a los valores promedio medidos y la variabilidad de los mismos conforme aumenta la temperatura.

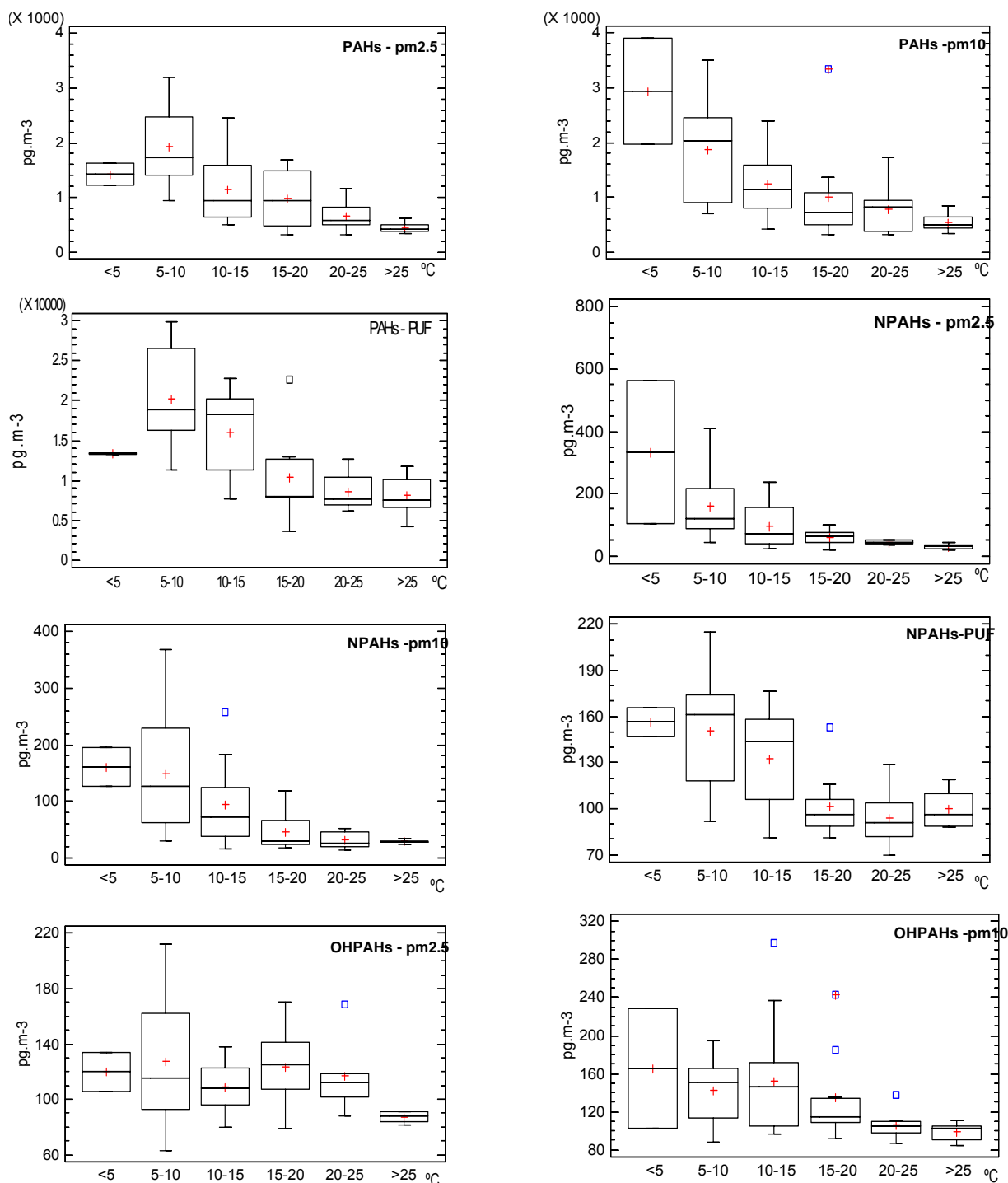


Figura III.47. Niveles totales de los compuestos policíclicos estudiados en función de cinco intervalos de temperatura

3.3 RELACIÓN CONCENTRACIÓN MEDIDA DE MATERIAL PARTICULADO/PAC's EN ESTUDIO

Análogamente, se realizaron representaciones mediante diagramas de cajas para estudiar la agrupación de los valores de concentración de los PAC's de interés en función de la concentración de material particulado medido experimentalmente. La Figura III.48 incluye dichas representaciones.

En el caso de los resultados obtenidos en la fracción $PM_{2.5}$, se puede apreciar un aumento de los valores medios de los tres tipos de PAC's investigados para contenidos en partículas por encima a $20 \mu g m^{-3}$. En el caso de la fracción PM_{10} esta variación no fue tan evidente, dejando constancia del menor efecto del contenido en material particulado en los niveles de concentración de los compuestos estudiados.

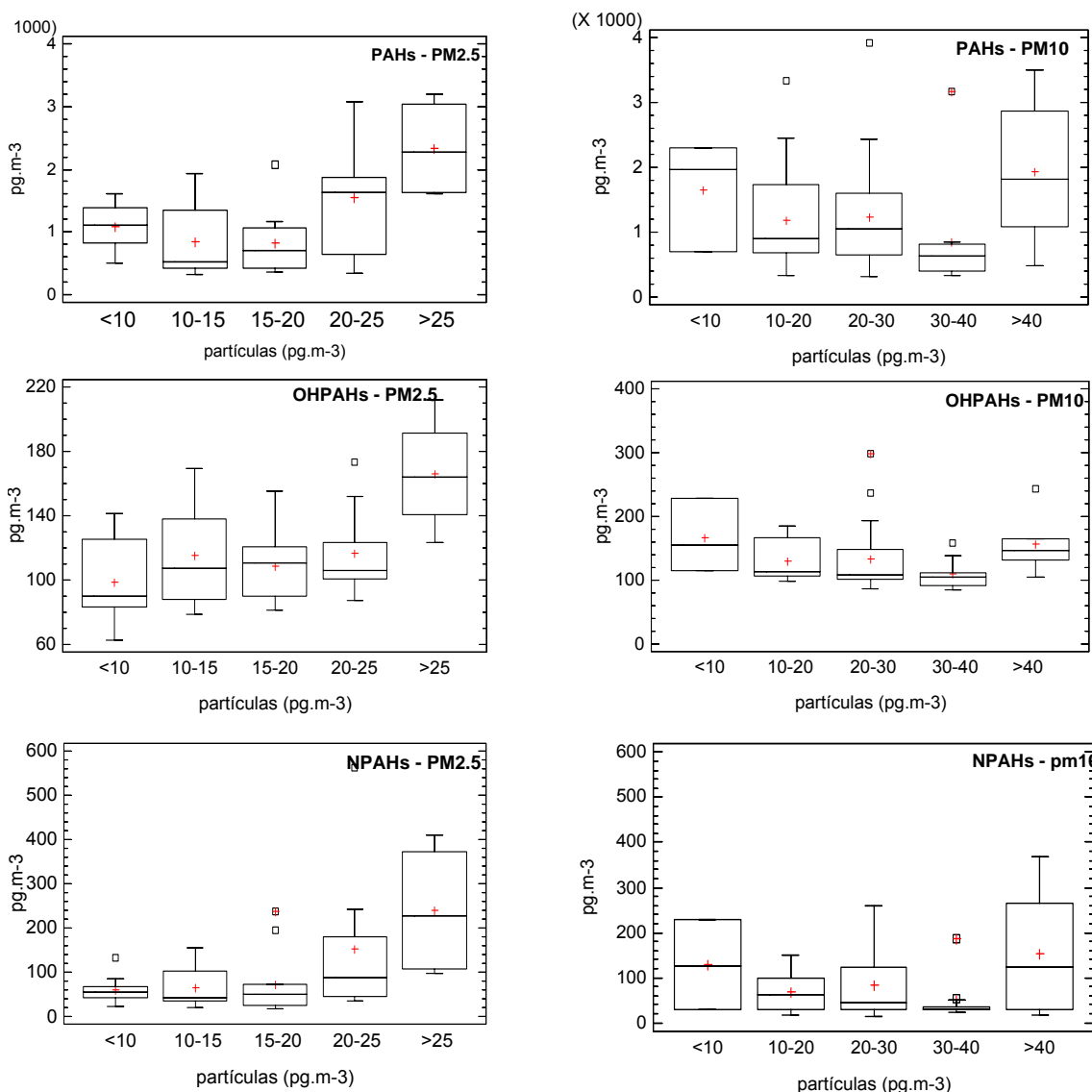


Figura III.48. Niveles totales de los compuestos policíclicos estudiados en función de la concentración de material particulado

3.4. ESTIMACIÓN DE POSIBLES MARCADORES DEL TIPO DE FUENTE DE EMISIÓN

Es usual utilizar las concentraciones de ciertos compuestos PAH o grupo de los mismos para hacer una estimación de posibles fuentes de emisión (Akyuz and Cabuk, 2010; Di Filippo et al., 2007; Ravindra et al., 2006; Saarnio et al., 2008). Las principales fuentes de PAH's, especialmente en zonas urbanas, son las producidas a partir de los vehículos de gasolina y diésel. Otras, incluyen la combustión de carbón y aceite, así como la de biomasa. En cualquier caso, no hay que olvidar que la estimación de estas relaciones o proporciones no dejan de ser muy aproximada, y no pueden considerarse indicadores muy específicos del tipo de emisión que las produce debido a que los PAH's se originan a partir de una gran variedad de fuentes de combustión, que además llevan implícitas muchas veces ligeras diferencias en cuanto a sus perfiles de emisión; además, son compuestos que por sus presiones de vapor y reactividad, pueden presentar significativas variabilidades, dependiendo su concentración en aire de factores como temperatura e intensidad de la radiación solar (Saarnio et al., 2008).

La Tabla III.10 incluye los valores en las distintas estaciones del año (P: primavera, V: verano, O: otoño, I: invierno), para algunas de las relaciones más utilizadas en la bibliografía, deducidos a partir de los niveles de concentración de PM_{2.5}, PM₁₀ y fase gaseosa obtenidos en este trabajo:

Tabla III.10. Comparación de las relaciones de ciertos PAH's en PM_{2.5} y PM₁₀ (K. Saarnio et al, 2008; K. Ravindra et al. 2006)

| Tipo fuente y valor | | PM _{2.5} | | | | PM ₁₀ | | | | PUF | | | |
|---------------------------|--------------------------------|-------------------|------|------|------|------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | P | V | O | I | P | V | O | I | P | V | O | I |
| $\frac{FI}{(FI + Pyr)}$ | Diésel: >0.5 Gasolina: <0.5 | 0.44 | 0.46 | 0.46 | 0.41 | 0.55 | 0.48 | 0.53 | 0.51 | 0.46 | 0.42 | 0.44 | 0.50 |
| $\frac{BaP}{(BaP + Cry)}$ | Diésel: 0.49 Gasolina: 0.73 | 0.17 | 0.13 | 0.23 | 0.34 | 0.25 | 0.20 | 0.27 | 0.37 | 0.11 | 0.15 | 0.19 | 0.20 |
| $\frac{BaA}{Cry}$ | C: 1.0-1.2 Gasol; 0.28-1.2 | 0.41 | 0.49 | 0.59 | 0.63 | 0.43 | 0.46 | 0.43 | 0.53 | 1.24 | 0.83 | 0.84 | 1.65 |
| $\frac{BbF}{BkF}$ | Diésel: altas | 4.15 | 5.12 | 3.64 | 2.31 | 2.69 | 2.75 | 2.19 | 2.27 | 2.81 | 2.79 | 1.62 | 1.37 |

- Los valores promedio deducidos a partir de la relación FI/(FI+Pyr) fueron del orden de 0.5 para los tres tipos de muestras estudiadas, lo cual no refleja claramente una fuente procedente de emisiones desde motores diésel o gasolina.

- Sin embargo, sí se obtuvieron valores elevados de la proporción BbF/BkF, que correspondería con una significativa influencia del tráfico con motores diésel sobre todo en la emisión de las partículas más finas, con factores por encima de incluso 3.6.

- En cuanto a los valores de referencia de 0.49 y 0.73 para emisiones diésel o gasolina ($BaP/(BaP+Cry)$), tampoco quedaron claramente ajustados en los valores deducidos en este trabajo a partir de las medidas experimentales, por lo que podrían indicar que otro tipo de fuente podría interferir.

- Las elevadas relaciones de BaA/Cry deducidas a partir de los datos en fase gaseosa, con 1.24 en primavera y 1.65 en invierno, indicarían como fuente predominante las relacionadas con la combustión de carbón y aceites propias del uso de calefacciones, mientras que en verano y otoño las fuentes de emisión por el tráfico tendrían más influencia. En el caso de material particulado, tanto para la fracción más fina como la más gruesa, existiría una clara influencia de las emisiones producidas por el tráfico, obteniendo factores en torno a 0.50.

En definitiva no se obtienen claras conclusiones tras la aplicación de esta estimación, dejando constancia del carácter aproximado con el que pueden establecerse las posibles fuentes de emisión a partir de los datos de concentración de los PAH's considerados como marcadores de dichas fuentes. No hay que olvidar que el uso de estas proporciones puede ayudar en la evaluación de las fuentes más predominantes de PAH de un modo siempre muy aproximado. Así, dichas fuentes incluyen principalmente las originadas por el tráfico, con motores diésel y gasolina, y las originadas por combustión de biomasa, carbón y fuel oil en ambientes típicamente urbanos.

BIBLIOGRAFIA

Akyuz, M., Cabuk, H., 2008. Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmospheric environment of Zonguldak, Turkey. *Science of the Total Environment* 405, 62-70.

Akyuz, M., Cabuk, H., 2010. Gas-particle partitioning and seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Zonguldak, Turkey. *Science of the Total Environment* 408, 5550-5558.

Atkinson, R., Arey, J., 2003. Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review. *Atmospheric Environment* 37, 197-219.

Atkinson, R., Arey, J., Zielinska, B., Pitts Jr, J.N., Winer, A.M., 1987. Evidence for the transformation of polycyclic organic matter in the atmosphere. *Atmospheric Environment* 21, 2261-2262.

Bacskey, I., Gora, R., Szabo, Z., Kiss, I., Kasicka, V., Peltre, G., Kilar, F., 2008. Seasonal Variations of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Air Particulate Extracts. *Chromatographia* 68, S113-S117.

Callén, M.S., de la Cruz, M.T., López, J.M., Mastral, A.M., 2011. PAH in airborne particulate matter.: Carcinogenic character of PM10 samples and assessment of the energy generation impact. *Fuel Processing Technology* 92, 176-182.

Callen, M.S., Lopez, J.M., Mastral, A.M., 2010. Characterization of PM10-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of Spanish urban and rural areas. *Journal of Environmental Monitoring* 13, 319-327.

Ciccioli, P., Cecinato, A., Brancaleoni, E., Frattoni, M., Zacchei, P., Miguel, A.H., Vasconcellos, P.D., 1996. Formation and transport of 2-nitrofluoranthene and 2-nitropyrene of photochemical origin in the troposphere. *J. Geophys. Res.-Atmos.* 101, 19567-19581.

Di Filippo, P., Riccardi, C., Gariazzo, C., Incoronato, F., Pomata, D., Spicaglia, S., Cecinato, A., 2007. Air pollutants and the characterization of the organic content of aerosol particles in a mixed industrial/semi-rural area in central Italy. *Journal of Environmental Monitoring* 9, 275-282.

Dimashki, M., Harrad, S., Harrison, R.M., 2000. Measurements of nitro-PAH in the atmospheres of two cities. *Atmospheric Environment* 34, 2459-2469.

Feilberg, A., B. Poulsen, M.W., Nielsen, T., Henrik, S., 2001. Occurrence and sources of particulate nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air in Denmark. *Atmospheric Environment* 35, 353-366.

Galceran, M.T., Moyano, E., 1995. Determination of hydroxy-substituted polycyclic aromatic hydrocarbons by high-performance liquid chromatography with electrochemical detection. *Journal of Chromatography A* 715, 41-48.

He, L.-Y., Hu, M., Huang, X.-F., Zhang, Y.-H., Tang, X.-Y., 2006. Seasonal pollution characteristics of organic compounds in atmospheric fine particles in Beijing. *Science of The Total Environment* 359, 167-176.

Li, Z., Sjodin, A., Porter, E.N., Patterson Jr, D.G., Needham, L.L., Lee, S., Russell, A.G., Mulholland, J.A., 2009. Characterization of PM_{2.5}-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in Atlanta. *Atmospheric Environment* 43, 1043-1050.

Perrini, G., Tomasello, M., Librando, V., Minniti, Z., 2005. Nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment: Formation, occurrences and analysis. *Annali Di Chimica* 95, 567-577.

Prevedouros, K., Brorström-Lundén, E., J. Halsall, C., Jones, K.C., Lee, R.G.M., Sweetman, A.J., 2004a. Seasonal and long-term trends in atmospheric PAH concentrations: evidence and implications. *Environmental Pollution* 128, 17-27.

Prevedouros, K., Jones, K.C., Sweetman, A.J., 2004b. Modelling the atmospheric fate and seasonality of polycyclic aromatic hydrocarbons in the UK. *Chemosphere* 56, 195-208.

Ravindra, K., Bencs, L., Wauters, E., de Hoog, J., Deutsch, F., Roekens, E., Bleux, N., Berghmans, P., Van Grieken, R., 2006. Seasonal and site-specific variation in vapour and aerosol phase PAHs over Flanders (Belgium) and their relation with anthropogenic activities. *Atmospheric Environment* 40, 771-785.

Saarnio, K., Sillanpää, M., Hillamo, R., Sandell, E., Pennanen, A.S., Salonen, R.O., 2008. Polycyclic aromatic hydrocarbons in size-segregated particulate matter from six urban sites in Europe. *Atmospheric Environment* 42, 9087-9097.

Tham, Y.W.F., Takeda, K., Sakugawa, H., 2008. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) associated with atmospheric particles in Higashi Hiroshima, Japan: Influence of meteorological conditions and seasonal variations. *Atmospheric Research* 88, 224-233.

Vione, D., Barra, S., De Gennaro, G., De Rienzo, M., Gilardoni, S., Perrone, M.G., Pozzoli, L., 2004. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere: monitoring, sources, sinks and fate. II: Sinks and fate. *Annali Di Chimica* 94, 257-268.

Wang, G., Kawamura, K., Zhao, X., Li, Q., Dai, Z., Niu, H., 2007. Identification, abundance and seasonal variation of anthropogenic organic aerosols from a mega-city in China. *Atmospheric Environment* 41, 407-416.

Zhang, Y.X., Tao, S., 2008. Seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) emissions in China. *Environmental Pollution* 156, 657-663.

Capítulo 3. PARTE III. CARACTERIZACION ANUAL

| ANEXO I : DATOS EN LA MATERIA PARTICULADA PM ₁₀ | | Parámetros físico-químicos | | | | | | | | | | | PAH's | | | | | | | | | | OHPAH's | | | | | NPAH's | | | | |
|--|------------|----------------------------|-------|------|-------|-------|------|------|-------|-------|-------|------|-------|------|------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|-------|--------|---------|------|--------|------|-------|------|--|
| Muestra | Fecha | T | P | RH | SR | PM2,5 | PM10 | O3 | NO | NO2 | N2Ox | SO2 | Na | Ace | F | Ph | An | Fl | Pyr | BaAn | Cry | BbFl | BkFl | BaPyr | 2-OHPH | 1-OHPYR | NNa | 3NPh | 9NPh | 1NPyr | 3NFI | |
| 1 | 28/01/2008 | 9,6 | 936,2 | 52,6 | 136,0 | 24,9 | 40,3 | 8,2 | 143,9 | 123,3 | 267,2 | 26,0 | 30,8 | 9,1 | 12,6 | 34,2 | 55,9 | 77,6 | 99,2 | 120,9 | 659,6 | 519,5 | 217,0 | 411,6 | 180,2 | 83,5 | 34,7 | 18,7 | 22,1 | 54,1 | 34,7 | |
| 3 | 30/01/2008 | 8,8 | 933,7 | 55,3 | 124,4 | 28,0 | 51,8 | 10,6 | 149,2 | 126,1 | 275,3 | 26,4 | 5,8 | 12,7 | 30,3 | 303,3 | 33,7 | 580,0 | 759,8 | 306,6 | 543,9 | 468,4 | 195,9 | 266,4 | 115,9 | 66,7 | 34,3 | 19,0 | 21,5 | 53,5 | 32,8 | |
| 6 | 05/02/2008 | 7,2 | 931,8 | 78,9 | 124,6 | 20,6 | 32,9 | 12,6 | 91,6 | 89,9 | 181,5 | 13,7 | 1,0 | 17,3 | 63,3 | 327,8 | 31,0 | 599,0 | 734,4 | 242,5 | 476,0 | 377,2 | 148,0 | 145,1 | 144,7 | 43,0 | 34,0 | 19,3 | 20,9 | 53,0 | 30,9 | |
| 8 | 07/02/2008 | 12,1 | 936,7 | 60,5 | 146,1 | 15,9 | 22,7 | 18,7 | 81,5 | 93,2 | 174,7 | 19,6 | 72,6 | 18,9 | 21,0 | 330,6 | 9,3 | 351,3 | 1,2 | 10,3 | 7,0 | 83,7 | 118,0 | 120,8 | 244,1 | 13,5 | 33,6 | 19,7 | 20,3 | 52,4 | 29,1 | |
| 10 | 13/02/2008 | 8,4 | 931,1 | 54,2 | 91,7 | 12,1 | 11,6 | 39,2 | 16,3 | 67,0 | 83,3 | 17,7 | 32,1 | 1,9 | 9,1 | 74,3 | 6,2 | 155,7 | 180,7 | 80,9 | 134,4 | 118,0 | 50,7 | 54,1 | 43,1 | 17,7 | 31,2 | 12,7 | 14,6 | 30,4 | 15,8 | |
| 11 | 20/02/2008 | 11,7 | 926,6 | 80,2 | 80,0 | 19,4 | 22,0 | 12,6 | 71,3 | 90,7 | 161,9 | 11,5 | 15,1 | 8,9 | 33,5 | 241,1 | 23,6 | 399,0 | 484,0 | 231,1 | 372,6 | 317,5 | 137,3 | 135,6 | 136,8 | 44,5 | 35,7 | 17,4 | 28,7 | 41,9 | 23,9 | |
| 13 | 28/02/2008 | 12,6 | 928,2 | 70,9 | 111,9 | 15,4 | 20,1 | 15,2 | 69,6 | 84,3 | 153,8 | 11,4 | 30,8 | 11,0 | 21,8 | 273,7 | 0,8 | 300,3 | 26,4 | 21,9 | 19,9 | 43,1 | 0,6 | 125,0 | 59,6 | 16,8 | 33,6 | 27,7 | 13,9 | 119,2 | 41,6 | |
| 15 | 03/03/2008 | 14,4 | 926,0 | 54,6 | 178,3 | 15,8 | 40,5 | 28,9 | 69,9 | 73,2 | 143,2 | 14,6 | 1,0 | 3,0 | 8,6 | 102,7 | 12,2 | 201,2 | 238,1 | 157,2 | 217,4 | 230,9 | 84,4 | 118,9 | 46,8 | 14,8 | 30,4 | 33,7 | 14,7 | 27,0 | 25,5 | |
| 17 | 11/03/2008 | 15,1 | 924,1 | 49,0 | 165,0 | 11,2 | 18,7 | 40,6 | 28,7 | 48,7 | 77,3 | 9,0 | 6,8 | 4,5 | 5,4 | 81,3 | 11,1 | 99,7 | 18,2 | 1,8 | 10,6 | 10,4 | 0,5 | 75,6 | 89,1 | 29,8 | 31,3 | 22,5 | 20,9 | 35,0 | 16,5 | |
| 19 | 17/03/2008 | 13,0 | 921,2 | 48,7 | 161,5 | 12,3 | 27,6 | 34,8 | 36,6 | 70,1 | 106,6 | 10,8 | 3,1 | 0,3 | 26,7 | 124,5 | 9,2 | 230,6 | 262,2 | 90,7 | 162,5 | 121,3 | 55,2 | 41,2 | 27,9 | 7,1 | 33,4 | 10,8 | 21,6 | 23,6 | 15,4 | |
| 21 | 25/03/2008 | 12,5 | 922,1 | 48,1 | 184,8 | 12,0 | 20,6 | 38,8 | 42,8 | 66,9 | 109,7 | 9,9 | 5,0 | 1,5 | 28,2 | 88,0 | 8,4 | 167,4 | 195,9 | 45,1 | 100,7 | 77,0 | 29,4 | 30,2 | 28,9 | 8,0 | 29,5 | 18,9 | 11,6 | 23,0 | 12,4 | |
| 23 | 02/04/2008 | 16,7 | 932,4 | 47,0 | 220,4 | 9,1 | 17,4 | 34,5 | 28,3 | 54,8 | 83,1 | 9,7 | 7,0 | 1,3 | 23,0 | 163,6 | 27,9 | 374,6 | 503,4 | 478,4 | 783,8 | 591,0 | 131,0 | 258,9 | 47,6 | 24,5 | 31,4 | 24,7 | 37,4 | 43,8 | 48,4 | |
| 26 | 15/04/2008 | 14,0 | 926,8 | 39,1 | 224,5 | 10,6 | 22,5 | 42,9 | 20,9 | 74,3 | 95,2 | 9,6 | 9,1 | 4,7 | 12,0 | 110,0 | 11,7 | 275,1 | 302,0 | 125,0 | 238,0 | 75,0 | 75,4 | 16,9 | 46,7 | 17,8 | 35,7 | 23,2 | 15,5 | 158,7 | 63,5 | |
| 27 | 22/04/2008 | 13,9 | 923,9 | 50,6 | 240,0 | 11,7 | 22,4 | 42,3 | 29,3 | 63,9 | 93,2 | 7,5 | 10,0 | 5,7 | 8,1 | 89,7 | 9,0 | 180,9 | 243,7 | 49,6 | 95,7 | 73,4 | 25,4 | 2,4 | 35,5 | 8,5 | 31,8 | 23,6 | 13,2 | 25,9 | 13,4 | |
| 29 | 29/04/2008 | 14,7 | 918,4 | 40,1 | 264,5 | 13,0 | 22,3 | 53,2 | 29,0 | 63,2 | 92,2 | 7,7 | 15,0 | 2,5 | 7,8 | 52,7 | 5,2 | 111,6 | 140,4 | 19,1 | 43,4 | 31,2 | 10,1 | 17,2 | 33,0 | 1,7 | 31,6 | 21,6 | 15,6 | 20,3 | 13,0 | |
| 31 | 06/05/2008 | 22,5 | 923,3 | 42,1 | 198,0 | 16,0 | 36,6 | 40,3 | 19,1 | 68,9 | 88,0 | 8,3 | 22,0 | 7,8 | 4,9 | 85,0 | 7,8 | 127,1 | 14,5 | 0,1 | 38,7 | 22,1 | 13,2 | 19,0 | 21,1 | 8,2 | 30,2 | 16,1 | 13,3 | 58,9 | 20,3 | |
| 32 | 12/05/2008 | 17,2 | 921,0 | 57,9 | 175,1 | 16,0 | 36,6 | 40,3 | 19,1 | 68,9 | 88,0 | 8,3 | 11,6 | 10,0 | 16,4 | 77,8 | 8,3 | 146,2 | 199,6 | 30,0 | 67,1 | 46,4 | 15,2 | 20,0 | 19,0 | 4,1 | 28,3 | 10,6 | 20,8 | 21,1 | 10,9 | |
| 34 | 21/05/2008 | 17,2 | 921,0 | 57,9 | 175,1 | 16,8 | 25,2 | 23,9 | 44,8 | 75,7 | 120,5 | 8,4 | 15,9 | 5,3 | 9,9 | 98,6 | 8,0 | 128,9 | 7,5 | 52,7 | 2,0 | 4,7 | 14,0 | 14,7 | 27,1 | 6,6 | 31,4 | 12,0 | 12,5 | 54,9 | 23,3 | |
| 36 | 29/05/2008 | 15,4 | 920,6 | 58,6 | 194,0 | 11,1 | 17,0 | 45,8 | 33,4 | 66,2 | 99,5 | 7,8 | 6,6 | 0,3 | 8,4 | 87,0 | 11,9 | 135,1 | 111,7 | 11,5 | 67,0 | 46,4 | 13,0 | 1,2 | 23,9 | 5,4 | 31,6 | 14,1 | 21,5 | 22,9 | 23,6 | |
| 38 | 03/06/2008 | 18,9 | 925,7 | 45,0 | 247,3 | 11,6 | 14,7 | 56,9 | 7,2 | 44,7 | 51,9 | 7,1 | 4,2 | 0,3 | 42,8 | 109,8 | 11,7 | 193,9 | 106,2 | 51,8 | 94,2 | 78,2 | 24,6 | 31,7 | 19,6 | 5,2 | 31,5 | 13,2 | 21,2 | 23,1 | 9,3 | |
| 40 | 12/06/2008 | 20,8 | 927,1 | 48,7 | 272,9 | 16,0 | 19,8 | 53,3 | 13,1 | 40,8 | 53,9 | 9,3 | 11,4 | 2,5 | 64,2 | 172,7 | 20,1 | 159,8 | 179,3 | 36,7 | 71,0 | 52,8 | 17,0 | 28,7 | 39,9 | 6,5 | 31,2 | 12,7 | 23,3 | 25,4 | 15,5 | |
| 42 | 18/06/2008 | 22,8 | 925,4 | 41,6 | 315,3 | 15,3 | 27,0 | 45,5 | 21,3 | 69,3 | 90,6 | 10,1 | 2,3 | 0,0 | 13,3 | 120,8 | 5,8 | 204,9 | 246,8 | 41,1 | 88,4 | 52,1 | 16,2 | 15,3 | 36,3 | 6,9 | 31,4 | 13,1 | 13,0 | 26,3 | 13,3 | |
| 44 | 26/06/2008 | 28,5 | 926,2 | 39,3 | 304,7 | 25,8 | 43,8 | 58,4 | 9,4 | 80,8 | 90,1 | 10,5 | 4,3 | 0,4 | 4,9 | 96,6 | 14,1 | 77,1 | 180,6 | 32,2 | 27,5 | 18,5 | 17,0 | 8,8 | 22,3 | 6,2 | 31,8 | 18,8 | 13,8 | 28,1 | 11,9 | |
| 46 | 01/07/2008 | 28,1 | 923,9 | 32,3 | 305,7 | 19,8 | 37,6 | 54,1 | 13,1 | 86,4 | 99,4 | 10,9 | 4,6 | 2,3 | 21,7 | 98,9 | 15,1 | 151,1 | 153,5 | 23,7 | 79,3 | 58,5 | 15,3 | 0,6 | 20,8 | 6,5 | 32,5 | 18,1 | 15,4 | 23,4 | 11,6 | |
| 48 | 09/07/2008 | 26,3 | 926,0 | 35,5 | 307,8 | 19,6 | 37,5 | 35,7 | 23,6 | 97,1 | 120,7 | 11,2 | 3,0 | 6,0 | 23,4 | 122,4 | 9,2 | 205,1 | 242,8 | 46,9 | 89,2 | 55,1 | 16,5 | 19,7 | 24,8 | 7,2 | 31,3 | 25,1 | 17,0 | 23,6 | 13,6 | |
| 50 | 17/07/2008 | 25,9 | 926,1 | 40,8 | 282,7 | 18,6 | 32,7 | 54,1 | 10,4 | 76,8 | 87,1 | 11,0 | 17,7 | 2,4 | 4,9 | 84,6 | 8,4 | 76,2 | 221,0 | 40,0 | 2,8 | 0,8 | 13,0 | 15,4 | 22,6 | 6,4 | 33,8 | 14,3 | 15,0 | 28,7 | 12,7 | |
| 52 | 22/07/2008 | 27,4 | 928,0 | 27,2 | 301,3 | 14,2 | 26,1 | 68,8 | 5,2 | 60,2 | 65,4 | 10,2 | 5,6 | 0,9 | 16,1 | 113,2 | 7,1 | 153,6 | 178,3 | 35,1 | 82,8 | 43,7 | 11,9 | 9,1 | 19,4 | 5,1 | 31,3 | 11,9 | 12,9 | 23,4 | 10,7 | |
| 54 | 31/07/2008 | 27,1 | 925,4 | 30,0 | 283,6 | 17,0 | 31,7 | 40,3 | 24,5 | 79,7 | 104,2 | 10,8 | 14,1 | 3,2 | 2,9 | 48,7 | 11,1 | 52,2 | 112,0 | 33,3 | 4,2 | 43,0 | 12,0 | 4,6 | 28,1 | 6,3 | 32,5 | 10,5 | 13,7 | 21,1 | 11,0 | |
| 56 | 06/08/2008 | 29,8 | 922,0 | 31,7 | 266,7 | 16,2 | 35,3 | 45,5 | 25,4 | 81,1 | 106,5 | 11,4 | 0,5 | 3,5 | 8,7 | 58,0 | 28,7 | 84,0 | 86,3 | 19,0 | 55,4 | 42,8 | 12,5 | 1,7 | 21,4 | 5,0 | 32,9 | 9,7 | 13,4 | 19,7 | 9,4 | |
| 58 | 12/08/2008 | 24,2 | 918,3 | 53,1 | 260,6 | 6,7 | 14,8 | 32,5 | 18,1 | 36,0 | 54,1 | 10,2 | 18,9 | 3,8 | 38,8 | 224,4 | 42,8 | 381,3 | 367,4 | 154,9 | 164,2 | 156,9 | 81,4 | 100,0 | 17,9 | 4,9 | 31,5 | 9,5 | 24,7 | 20,8 | 11,1 | |
| 60 | 20/08/2008 | 24,8 | 925,0 | 38,5 | 268,2 | 14,4 | 25,1 | 53,3 | 8,1 | 53,8 | 61,8 | 10,4 | 59,2 | 8,7 | 12,6 | 145,9 | 7,3 | 239,4 | 265,9 | 55,8 | 122,9 | 95,5 | 33,1 | 7,9 | 9,6 | 3,5 | 31,7 | 15,8 | 13,5 | 27,1 | 13,3 | |
| 62 | 28/08/2008 | 27,4 | 926,2 | 44,4 | 228,9 | 14,6 | 24,6 | 43,7 | 9,5 | 54,6 | 64,1 | 10,7 | 1,8 | 2,5 | 13,3 | 71,3 | 1,0 | 120,3 | 121,2 | 19,2 | 64,0 | 41,2 | 12,8 | 2,8 | 24,1 | 5,2 | 33,9 | 14,0 | 12,6 | 34,3 | 9,2 | |
| 64 | 02/09/2008 | 24,9 | 924,5 | 41,1 | 229,2 | 14,9 | 28,4 | 28,9 | 43,3 | 83,4 | 126,7 | 12,3 | 51,4 | 2,7 | 5,4 | 82,3 | 5,0 | 116,2 | 10,4 | 2,1 | 29,3 | 8,9 | 0,1 | 2,0 | 13,8 | 4,7 | 31,8 | 10,0 | 12,8 | 22,9 | 9,2 | |
| 66 | 11/09/2008 | 22,3 | 922,5 | 50,0 | 217,2 | 13,7 | 26,5 | 22,4 | 44,5 | 60,9 | 105,4 | 11,8 | 3 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Capítulo 3. PARTE III. CARACTERIZACION ANUAL

| ANEXO II : DATOS EN LA MATERIA PARTICULADA PM _{2.5} | | | | | | | | | | | | Parámetros físico-químicos | | | | | | | | | | PAH's | | | | | | | | | | OH-PAH's | | | | | Nitro-PAH's | | | | |
|--|------------|------|-------|------|-------|------|------|------|-------|-----------------|-------------------------------|----------------------------|------|------|------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|---------|------|------|------|-------|------|----------|--|--|--|--|-------------|--|--|--|--|
| Muestra | Fecha | T | P | RH | SR | PM25 | PM10 | O3 | NO | NO ₂ | N ₂ O _x | SO ₂ | Na | Ace | F | Ph | An | Fl | Pyr | BaAn | Cry | BbFl | BkFl | BaPyr | 2-OHPH | 1-OHPYR | NNa | 3NPh | 9NPh | 1NPyr | 3NFI | | | | | | | | | | |
| 2 | 29/01/2008 | 8,5 | 919,9 | 63,9 | 136,0 | 24,9 | 40,3 | 8,2 | 143,9 | 123,3 | 267,2 | 26,0 | 3,5 | 15,9 | 54,5 | 432,7 | 69,9 | 646,4 | 682,6 | 319,4 | 523,2 | 504,8 | 207,2 | 300,0 | 83,2 | 25,2 | 22,8 | 35,3 | 57,6 | 50,1 | 7,1 | | | | | | | | | | |
| 4 | 31/01/2008 | 9,2 | 923,3 | 58,9 | 124,4 | 28,0 | 51,8 | 10,6 | 149,2 | 126,1 | 275,3 | 26,4 | 2,4 | 14,8 | 36,9 | 416,0 | 58,8 | 687,5 | 552,5 | 302,6 | 474,4 | 482,6 | 180,2 | 215,0 | 101,6 | 16,4 | 35,7 | 22,7 | 20,0 | 71,0 | 8,4 | | | | | | | | | | |
| 5 | 04/02/2008 | 8,1 | 923,4 | 75,4 | 88,9 | 9,0 | 12,6 | 31,7 | 36,9 | 64,4 | 101,3 | 8,8 | 38,2 | 2,3 | 15,7 | 108,5 | 1,9 | 63,3 | 7,5 | 237,4 | 356,7 | 357,3 | 102,5 | 100,0 | 113,0 | 19,8 | 23,0 | 5,6 | 9,1 | 18,3 | 7,1 | | | | | | | | | | |
| 7 | 06/02/2008 | 9,4 | 936,5 | 67,0 | 146,0 | 21,7 | 30,2 | 14,5 | 109,3 | 90,6 | 200,0 | 17,8 | 22,1 | 10,6 | 24,5 | 209,6 | 6,8 | 309,3 | 522,7 | 112,4 | 247,2 | 221,9 | 85,4 | 90,0 | 207,0 | 34,9 | 27,9 | 9,7 | 15,8 | 40,0 | 7,3 | | | | | | | | | | |
| 9 | 12/02/2008 | 9,9 | 930,2 | 55,4 | 114,0 | 13,9 | 15,8 | 38,0 | 25,0 | 69,9 | 95,0 | 17,2 | 6,0 | 1,5 | 18,5 | 170,8 | 8,8 | 312,5 | 522,5 | 115,9 | 159,6 | 164,4 | 72,2 | 55,0 | 89,5 | 27,7 | 34,3 | 12,8 | 12,0 | 29,8 | 17,6 | | | | | | | | | | |
| 12 | 21/02/2008 | 12,5 | 931,6 | 67,5 | 150,7 | 13,7 | 16,8 | 16,0 | 47,7 | 81,6 | 129,3 | 14,2 | 34,7 | 3,4 | 17,8 | 189,6 | 8,1 | 285,5 | 474,2 | 91,2 | 195,1 | 145,6 | 55,0 | 75,0 | 133,7 | 22,0 | 32,1 | 14,1 | 42,5 | 36,0 | 12,5 | | | | | | | | | | |
| 14 | 29/02/2008 | 13,6 | 932,1 | 63,4 | 148,5 | 18,9 | 22,9 | 14,8 | 72,8 | 80,9 | 153,7 | 13,1 | 54,5 | 3,0 | 19,1 | 133,6 | 5,3 | 85,0 | 41,1 | 67,5 | 29,6 | 16,6 | 50,1 | 80,0 | 190,6 | 45,6 | 34,0 | 15,9 | 17,2 | 26,4 | 10,8 | | | | | | | | | | |
| 16 | 04/03/2008 | 10,3 | 929,2 | 40,3 | 199,4 | 6,2 | 17,1 | 47,0 | 20,4 | 37,1 | 57,5 | 9,3 | 41,4 | 4,5 | 24,3 | 60,5 | 3,8 | 2,0 | 322,1 | 42,1 | 134,0 | 67,0 | 43,0 | 68,0 | 25,6 | 10,7 | 32,2 | 10,2 | 12,1 | 15,7 | 9,5 | | | | | | | | | | |
| 18 | 12/03/2008 | 15,2 | 928,2 | 53,1 | 160,1 | 13,7 | 22,8 | 25,3 | 42,3 | 67,1 | 109,4 | 10,6 | 9,7 | 2,1 | 23,7 | 199,4 | 14,2 | 297,0 | 388,2 | 23,5 | 200,3 | 100,1 | 35,9 | 60,0 | 80,3 | 17,5 | 33,4 | 13,7 | 14,1 | 51,0 | 28,8 | | | | | | | | | | |
| 20 | 18/03/2008 | 10,6 | 918,2 | 54,5 | 179,7 | 6,6 | 13,0 | 47,8 | 18,7 | 51,5 | 70,2 | 7,5 | 16,2 | 10,1 | 53,2 | 204,7 | 23,2 | 239,8 | 420,8 | 68,2 | 127,7 | 90,9 | 38,6 | 39,0 | 71,6 | 14,4 | 30,0 | 18,3 | 20,7 | 34,0 | 23,4 | | | | | | | | | | |
| 22 | 26/03/2008 | 11,0 | 920,7 | 47,3 | 139,6 | 7,2 | 16,8 | 55,0 | 22,1 | 45,2 | 67,4 | 7,6 | 1,5 | 3,4 | 19,2 | 75,7 | 9,4 | 104,9 | 168,0 | 16,4 | 45,5 | 24,2 | 7,0 | 19,0 | 19,2 | 3,6 | 28,9 | 11,4 | 17,5 | 24,0 | 13,9 | | | | | | | | | | |
| 24 | 03/04/2008 | 18,8 | 929,3 | 29,2 | 224,9 | 7,8 | 15,5 | 50,4 | 21,8 | 49,1 | 70,9 | 9,0 | 26,2 | 2,0 | 22,6 | 145,8 | 18,8 | 315,0 | 471,8 | 113,3 | 204,4 | 126,1 | 59,3 | 100,0 | 50,0 | 14,6 | 31,8 | 12,3 | 33,2 | 40,7 | 22,9 | | | | | | | | | | |
| 25 | 14/04/2008 | 12,9 | 927,8 | 45,9 | 231,7 | 17,9 | 22,5 | 41,3 | 20,5 | 68,9 | 89,4 | 9,6 | 9,2 | 8,8 | 21,2 | 147,4 | 0,1 | 196,0 | 210,2 | 30,3 | 104,8 | 62,7 | 16,5 | 8,0 | 44,5 | 13,8 | 30,4 | 9,8 | 11,9 | 47,9 | 22,2 | | | | | | | | | | |
| 28 | 23/04/2008 | 16,7 | 927,8 | 57,5 | 230,1 | 15,1 | 25,1 | 23,6 | 44,3 | 71,2 | 115,5 | 8,5 | 23,2 | 1,7 | 22,3 | 175,9 | 22,3 | 277,7 | 389,2 | 52,3 | 112,7 | 52,4 | 18,6 | 2,0 | 59,2 | 10,5 | 37,4 | 12,4 | 28,5 | 36,3 | 19,5 | | | | | | | | | | |
| 30 | 05/05/2008 | 21,6 | 925,4 | 44,5 | 228,5 | 16,1 | 32,5 | 44,3 | 17,5 | 64,9 | 82,3 | 7,7 | 12,6 | 1,7 | 17,3 | 111,5 | 11,8 | 191,9 | 260,7 | 39,0 | 86,1 | 54,9 | 18,0 | 10,0 | 40,9 | 9,4 | 32,4 | 12,6 | 28,5 | 27,7 | 16,6 | | | | | | | | | | |
| 33 | 20/05/2008 | 16,5 | 919,8 | 49,5 | 208,4 | 12,9 | 19,1 | 34,4 | 39,0 | 70,6 | 109,5 | 8,3 | 14,8 | 1,3 | 40,6 | 98,9 | 10,6 | 193,4 | 289,2 | 42,5 | 92,4 | 78,7 | 22,9 | 18,0 | 41,1 | 20,6 | 32,0 | 20,2 | 23,0 | 30,5 | 18,9 | | | | | | | | | | |
| 35 | 28/05/2008 | 14,8 | 917,5 | 64,4 | 156,2 | 12,4 | 18,6 | 38,9 | 37,5 | 69,5 | 107,0 | 8,0 | 11,4 | 0,5 | 16,1 | 84,6 | 7,8 | 128,9 | 161,1 | 20,1 | 55,9 | 35,2 | 5,5 | 10,0 | 17,0 | 5,9 | 31,4 | 10,0 | 18,1 | 27,6 | 14,4 | | | | | | | | | | |
| 37 | 02/06/2008 | 17,1 | 922,3 | 64,9 | 217,7 | 12,8 | 16,3 | 30,4 | 37,7 | 65,2 | 102,9 | 8,1 | 9,4 | 0,3 | 10,3 | 70,1 | 0,8 | 82,5 | 102,6 | 1,0 | 27,0 | 3,6 | 4,7 | 7,0 | 38,5 | 9,4 | 29,6 | 8,5 | 15,3 | 19,5 | 11,0 | | | | | | | | | | |
| 39 | 11/06/2008 | 19,0 | 925,2 | 59,8 | 202,9 | 14,0 | 19,9 | 57,4 | 20,7 | 46,3 | 67,0 | 6,8 | 4,2 | 0,3 | 12,3 | 82,1 | 7,8 | 123,4 | 149,5 | 14,8 | 44,8 | 17,4 | 3,1 | 5,0 | 32,7 | 7,4 | 30,1 | 10,9 | 19,9 | 25,6 | 13,1 | | | | | | | | | | |
| 41 | 17/06/2008 | 19,4 | 921,7 | 53,7 | 240,2 | 9,4 | 14,2 | 37,2 | 11,2 | 48,8 | 60,1 | 9,2 | 1,6 | 2,5 | 32,9 | 108,2 | 11,5 | 148,0 | 197,2 | 21,5 | 51,7 | 23,7 | 2,3 | 16,0 | 35,5 | 7,9 | 32,6 | 11,7 | 39,0 | 27,0 | 13,5 | | | | | | | | | | |
| 43 | 25/06/2008 | 26,3 | 925,7 | 44,4 | 305,2 | 21,4 | 34,1 | 61,7 | 11,4 | 72,2 | 83,5 | 10,0 | 16,6 | 0,3 | 10,3 | 102,0 | 11,7 | 79,6 | 6,1 | 5,3 | 50,0 | 23,1 | 2,2 | 20,0 | 26,5 | 8,6 | 29,0 | 10,9 | 16,7 | 21,0 | 9,0 | | | | | | | | | | |
| 45 | 30/06/2008 | 28,7 | 925,1 | 34,4 | 305,6 | 17,5 | 27,4 | 72,4 | 8,0 | 69,7 | 77,6 | 10,4 | 4,2 | 0,4 | 14,2 | 97,5 | 20,1 | 55,3 | 127,9 | 1,5 | 49,5 | 22,7 | 2,1 | 19,0 | 20,9 | 8,5 | 29,4 | 12,3 | 14,4 | 20,5 | 13,1 | | | | | | | | | | |
| 47 | 08/07/2008 | 23,6 | 925,3 | 32,4 | 277,4 | 14,1 | 28,4 | 47,5 | 12,3 | 77,9 | 90,2 | 10,6 | 12,7 | 2,3 | 4,6 | 43,3 | 5,8 | 36,1 | 131,5 | 1,5 | 48,0 | 20,2 | 4,3 | 15,0 | 28,5 | 8,7 | 29,1 | 12,1 | 13,5 | 20,8 | 12,3 | | | | | | | | | | |
| 49 | 16/07/2008 | 24,3 | 930,1 | 44,8 | 213,3 | 15,0 | 25,2 | 50,7 | 4,4 | 58,7 | 63,1 | 10,5 | 14,1 | 6,0 | 11,8 | 107,5 | 14,1 | 135,6 | 152,9 | 1,1 | 47,1 | 18,6 | 6,7 | 6,0 | 34,0 | 7,9 | 32,0 | 10,9 | 14,6 | 28,8 | 14,6 | | | | | | | | | | |
| 51 | 21/07/2008 | 28,8 | 926,0 | 36,2 | 288,7 | 18,0 | 31,9 | 66,6 | 5,9 | 57,3 | 63,2 | 10,5 | 16,2 | 2,4 | 7,7 | 47,6 | 0,4 | 127,7 | 130,4 | 8,9 | 32,6 | 9,6 | 6,3 | 5,0 | 13,7 | 6,2 | 31,8 | 8,3 | 12,3 | 19,7 | 12,2 | | | | | | | | | | |
| 53 | 30/07/2008 | 27,1 | 924,4 | 31,7 | 293,6 | 17,8 | 34,4 | 37,6 | 26,0 | 96,6 | 122,6 | 11,2 | 10,7 | 0,9 | 13,4 | 90,9 | 3,6 | 140,2 | 185,2 | 20,0 | 54,4 | 32,0 | 4,4 | 5,0 | 25,2 | 8,7 | 31,2 | 10,6 | 16,0 | 23,2 | 9,7 | | | | | | | | | | |
| 55 | 05/08/2008 | 31,4 | 923,5 | 32,9 | 271,9 | 21,3 | 41,8 | 39,9 | 16,2 | 85,7 | 101,9 | 11,5 | 1,8 | 3,2 | 9,9 | 81,8 | 4,4 | 147,9 | 179,4 | 33,3 | 68,4 | 61,0 | 22,9 | 4,5 | 29,9 | 14,2 | 30,4 | 11,8 | 14,1 | 22,0 | 13,0 | | | | | | | | | | |
| 57 | 11/08/2008 | 27,8 | 918,4 | 68,7 | 452,7 | 12,9 | 25,1 | 42,9 | 17,7 | 52,4 | 70,1 | 10,2 | 25,1 | 3,5 | 12,2 | 78,2 | 3,6 | 3,1 | 153,0 | 24,8 | 43,0 | 46,0 | 22,4 | 3,0 | 20,1 | 8,5 | 37,1 | 9,2 | 12,4 | 16,3 | 9,7 | | | | | | | | | | |
| 59 | 19/08/2008 | 25,5 | 922,7 | 33,6 | 268,3 | 15,8 | 26,1 | 47,9 | 25,1 | 64,7 | 89,8 | 11,3 | 3,8 | 3,8 | 8,9 | 62,5 | 2,8 | 113,0 | 125,5 | 11,4 | 35,5 | 14,8 | 16,2 | 1,5 | 15,1 | 6,5 | 30,9 | 8,7 | 11,4 | 20,6 | 9,8 | | | | | | | | | | |
| 61 | 27/08/2008 | 27,0 | 926,6 | 48,2 | 207,6 | 17,4 | 32,1 | 48,5 | 6,6 | 38,4 | 45,0 | 10,4 | 21,1 | 8,7 | 28,9 | 70,7 | 9,5 | 71,6 | 76,2 | 22,6 | 17,8 | 21,4 | 10,1 | 5,0 | 12,4 | 6,4 | 31,4 | 12,7 | 12,3 | 22,0 | 12,6 | | | | | | | | | | |
| 63 | 01/09/2008 | 24,7 | 926,7 | 44,7 | 246,6 | 14,4 | 26,6 | 38,4 | 20,8 | 73,4 | 94,1 | 11,0 | 26,9 | 2,5 | 38,7 | 164,8 | 14,1 | 134,4 | 25,1 | 23,6 | 32,8 | 29,0 | 3,9 | 2,5 | 26,5 | 8,4 | 31,6 | 11,3 | 13,3 | 84,3 | 29,4 | | | | | | | | | | |
| 65 | 10/09/2008 | 22,2 | 924,9 | 61,1 | 208,8 | 20,3 | 46,6 | 13,7 | 49,8 | 70,7 | 120,6 | 12,1 | 19,6 | 2,2 | 39,7 | 100,6 | 6,6 | 144,1 | 205,5 | 23,5 | 59,5 | 31,2 | 3,6 | 2,0 | 32,9 | 9,0 | 33,0 | 10,3 | 24,1 | 25,3 | 14,3 | | | | | | | | | | |
| 67 | 16/09/2008 | 22,1 | 921,9 | 33,9 | 224,3 | 16,9 | 23,6 | 27,2 | 28,5 | 91,6 | 120,1 | 11,9 | 14,6 | 2,1 | 27,8 | 265,8 | 7,1 | 260,1 | 377,3 | 39,1 | 97,7 | 51,2 | 10,0 | 10,0 | 39,3 | 11,6 | 36,0 | 13,2 | 23,4 | 32,1 | 13,9 | | | | | | | | | | |
| 69 | 24/09/2008 | 18,5 | 922,9 | 42,0 | 199,4 | 12,7 | 12,3 | 50,3 | 3,8 | 44,9 | 48,7 | 10,6 | 10,4 | 2,4 | 14,0 | 74,8 | 6,9 | 112,6 | 125,3 | 12,7 | 39 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Capítulo 3. PARTE III. CARACTERIZACION ANUAL

| ANEXO III : DATOS EN LA fase gaseosa (PUF) | | Parámetros físico-químicos | | | | | | | | | | PAH's | | | | | | | | | | Nitro-PAH's | | | | | | | | |
|--|------------|----------------------------|-------|------|-------|-------|------|------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|--------|---------|--------|--------|--------|-------|-------|-------------|------|-------|-------|------|------|------|-------|------|
| Muestra | Fecha | T | P | RH | SR | PM2,5 | PM10 | O3 | NO | NO2 | N2Ox | SO2 | Na | Ace | F | Ph | An | Fl | Pyr | BaAn | Cry | BbFl | BkFl | BaPyr | BghiP | NNa | 3NPh | 9NPh | 1NPyr | 3NFl |
| 1 | 28/01/2008 | 9,6 | 936,2 | 52,6 | 136,0 | 24,9 | 40,3 | 8,2 | 143,9 | 123,3 | 267,2 | 26,0 | 497,8 | 816,3 | 3327,6 | 7846,4 | 898,9 | 2806,3 | 2973,6 | 169,2 | 272,3 | 54,8 | 43,1 | 58,1 | 78,3 | 59,3 | 32,7 | 49,0 | 12,9 | 10,8 |
| 3 | 30/01/2008 | 8,8 | 933,7 | 55,3 | 124,4 | 28,0 | 51,8 | 10,6 | 149,2 | 126,1 | 275,3 | 26,4 | 540,4 | 339,2 | 2407,4 | 7733,7 | 1220,6 | 2908,7 | 3017,1 | 154,6 | 286,6 | 58,6 | 27,2 | 56,1 | 73,0 | 58,4 | 32,2 | 48,0 | 12,8 | 11,0 |
| 6 | 05/02/2008 | 7,2 | 931,8 | 78,9 | 124,6 | 20,6 | 32,9 | 12,6 | 91,6 | 89,9 | 181,5 | 13,7 | 1239,6 | 790,0 | 5275,3 | 10365,2 | 1678,0 | 4413,2 | 4258,1 | 118,8 | 302,3 | 39,0 | 12,9 | 35,1 | 58,0 | 57,4 | 31,6 | 47,1 | 12,6 | 11,3 |
| 8 | 07/02/2008 | 12,1 | 936,7 | 60,5 | 146,1 | 15,9 | 22,7 | 18,7 | 81,5 | 93,2 | 174,7 | 19,6 | 698,1 | 129,9 | 3000,9 | 8061,5 | 1497,6 | 3690,4 | 3267,0 | 194,5 | 198,4 | 35,5 | 34,4 | 36,0 | 59,5 | 56,4 | 31,0 | 46,2 | 12,5 | 11,5 |
| 10 | 13/02/2008 | 8,4 | 931,1 | 54,2 | 91,7 | 12,1 | 11,6 | 39,2 | 16,3 | 67,0 | 83,3 | 17,7 | 557,8 | 208,4 | 1460,9 | 5931,5 | 892,2 | 2186,1 | 2448,1 | 365,3 | 128,2 | 38,3 | 31,0 | 28,8 | 66,5 | 67,1 | 48,8 | 59,4 | 10,9 | 10,6 |
| 11 | 20/02/2008 | 11,7 | 926,6 | 80,2 | 80,0 | 19,4 | 22,0 | 12,6 | 71,3 | 90,7 | 161,9 | 11,5 | 484,9 | 96,9 | 2795,8 | 7564,3 | 1788,8 | 3021,5 | 1959,4 | 308,9 | 175,3 | 51,7 | 27,6 | 34,1 | 71,5 | 54,1 | 38,4 | 64,8 | 10,9 | 8,7 |
| 13 | 28/02/2008 | 12,6 | 928,2 | 70,9 | 111,9 | 15,4 | 20,1 | 15,2 | 69,6 | 84,3 | 153,8 | 11,4 | 466,9 | 192,9 | 2260,4 | 8839,1 | 1333,4 | 3555,9 | 2222,7 | 410,0 | 141,2 | 51,0 | 38,8 | 24,8 | 78,0 | 67,2 | 32,6 | 48,7 | 14,5 | 11,7 |
| 15 | 03/03/2008 | 14,4 | 926,0 | 54,6 | 178,3 | 15,8 | 40,5 | 28,9 | 69,9 | 73,2 | 143,2 | 14,6 | 599,2 | 10,8 | 977,8 | 5357,3 | 1518,7 | 2585,3 | 2281,1 | 211,1 | 80,2 | 17,5 | 10,2 | 14,4 | 29,2 | 56,3 | 32,0 | 47,8 | 13,6 | 11,0 |
| 17 | 11/03/2008 | 15,1 | 924,1 | 49,0 | 165,0 | 11,2 | 18,7 | 40,6 | 28,7 | 48,7 | 77,3 | 9,0 | 558,5 | 53,3 | 870,3 | 5665,8 | 771,9 | 1914,8 | 2684,9 | 301,1 | 70,2 | 11,4 | 26,5 | 9,5 | 12,7 | 49,7 | 32,6 | 46,1 | 13,1 | 10,7 |
| 19 | 17/03/2008 | 13,0 | 921,2 | 48,7 | 161,5 | 12,3 | 27,6 | 34,8 | 36,6 | 70,1 | 106,6 | 10,8 | 585,6 | 35,9 | 659,0 | 3914,9 | 677,3 | 1708,7 | 3420,4 | 177,3 | 86,5 | 22,8 | 15,9 | 16,2 | 35,3 | 62,8 | 26,8 | 35,3 | 12,4 | 8,7 |
| 21 | 25/03/2008 | 12,5 | 922,1 | 48,1 | 184,8 | 12,0 | 20,6 | 38,8 | 42,8 | 66,9 | 109,7 | 9,9 | 531,4 | 167,5 | 1824,5 | 7565,2 | 2922,5 | 4851,2 | 1900,0 | 101,1 | 226,4 | 39,2 | 30,6 | 36,3 | 63,5 | 37,5 | 19,8 | 32,7 | 9,5 | 5,2 |
| 23 | 02/04/2008 | 16,7 | 932,4 | 47,0 | 220,4 | 9,1 | 17,4 | 34,5 | 28,3 | 54,8 | 83,1 | 9,7 | 422,9 | 71,3 | 1997,3 | 8597,1 | 2319,8 | 4707,0 | 4288,7 | 85,0 | 70,1 | 18,6 | 23,6 | 11,0 | 25,1 | 38,4 | 15,2 | 27,3 | 13,8 | 5,3 |
| 26 | 15/04/2008 | 14,0 | 926,8 | 39,1 | 224,5 | 10,6 | 22,5 | 42,9 | 20,9 | 74,3 | 95,2 | 9,6 | 260,4 | 64,9 | 1009,6 | 7785,3 | 1406,8 | 3790,9 | 4051,0 | 38,4 | 85,7 | 13,4 | 29,8 | 8,0 | 16,0 | 56,7 | 32,6 | 38,0 | 10,6 | 5,9 |
| 27 | 22/04/2008 | 13,9 | 923,9 | 50,6 | 240,0 | 11,7 | 22,4 | 42,3 | 29,3 | 63,9 | 93,2 | 7,5 | 151,9 | 14,0 | 367,9 | 2619,4 | 502,3 | 1218,5 | 3014,0 | 171,3 | 48,1 | 20,7 | 6,0 | 8,0 | 18,8 | 34,9 | 23,3 | 32,7 | 12,5 | 6,4 |
| 29 | 29/04/2008 | 14,7 | 918,4 | 40,1 | 264,5 | 13,0 | 22,3 | 53,2 | 29,0 | 63,2 | 92,2 | 7,7 | 138,3 | 14,5 | 529,1 | 3086,6 | 660,6 | 1763,1 | 1207,1 | 89,8 | 75,7 | 26,4 | 4,5 | 10,7 | 38,5 | 41,0 | 11,7 | 16,6 | 9,4 | 5,6 |
| 31 | 06/05/2008 | 22,5 | 923,3 | 42,1 | 198,0 | 16,0 | 36,6 | 40,3 | 19,1 | 68,9 | 88,0 | 8,3 | 97,6 | 42,6 | 477,3 | 3898,2 | 631,3 | 1782,0 | 1226,0 | 80,0 | 65,7 | 17,0 | 5,2 | 7,4 | 18,8 | 39,3 | 17,5 | 30,0 | 11,6 | 7,0 |
| 32 | 12/05/2008 | 17,2 | 921,0 | 57,9 | 175,1 | 16,0 | 36,6 | 40,3 | 19,1 | 68,9 | 88,0 | 8,3 | 97,6 | 20,0 | 406,0 | 3008,3 | 593,4 | 1676,1 | 1219,8 | 86,3 | 80,7 | 10,1 | 3,4 | 5,7 | 18,6 | 42,7 | 18,7 | 27,3 | 9,0 | 7,6 |
| 34 | 21/05/2008 | 17,2 | 921,0 | 57,9 | 175,1 | 16,8 | 25,2 | 23,9 | 44,8 | 75,7 | 120,5 | 8,4 | 84,1 | 26,3 | 366,9 | 2589,4 | 513,5 | 2202,3 | 1921,5 | 70,0 | 65,7 | 17,4 | 5,6 | 8,0 | 18,8 | 29,7 | 17,5 | 24,6 | 9,5 | 6,3 |
| 36 | 29/05/2008 | 15,4 | 920,6 | 58,6 | 194,0 | 11,1 | 17,0 | 45,8 | 33,4 | 66,2 | 99,5 | 7,8 | 84,1 | 26,6 | 265,9 | 2271,9 | 519,7 | 2049,5 | 2510,6 | 52,0 | 50,7 | 12,2 | 3,1 | 4,4 | 10,0 | 34,9 | 14,1 | 22,0 | 9,2 | 6,2 |
| 38 | 03/06/2008 | 18,9 | 925,7 | 45,0 | 247,3 | 11,6 | 14,7 | 56,9 | 7,2 | 44,7 | 51,9 | 7,1 | 111,2 | 15,0 | 408,3 | 3478,9 | 603,6 | 2775,4 | 2718,8 | 93,0 | 48,7 | 11,5 | 3,9 | 6,1 | 12,0 | 32,3 | 15,2 | 27,3 | 8,8 | 5,7 |
| 40 | 12/06/2008 | 20,8 | 927,1 | 48,7 | 272,9 | 16,0 | 19,8 | 53,3 | 13,1 | 40,8 | 53,9 | 9,3 | 138,3 | 35,2 | 629,3 | 4849,3 | 668,3 | 2328,7 | 2440,6 | 62,0 | 55,7 | 10,5 | 5,4 | 4,8 | 10,1 | 34,9 | 16,4 | 24,6 | 9,7 | 6,2 |
| 42 | 18/06/2008 | 22,8 | 925,4 | 41,6 | 315,3 | 15,3 | 27,0 | 45,5 | 21,3 | 69,3 | 90,6 | 10,1 | 70,6 | 37,3 | 284,9 | 2215,3 | 491,8 | 1234,6 | 1622,6 | 42,0 | 42,7 | 28,8 | 7,9 | 6,7 | 16,3 | 54,1 | 18,7 | 40,7 | 9,5 | 5,2 |
| 44 | 26/06/2008 | 28,5 | 926,2 | 39,3 | 304,7 | 25,8 | 43,8 | 58,4 | 9,4 | 80,8 | 90,1 | 10,5 | 111,3 | 14,1 | 476,7 | 3597,0 | 402,8 | 2460,4 | 2424,0 | 37,2 | 35,7 | 24,4 | 9,6 | 6,4 | 18,5 | 30,5 | 19,8 | 24,1 | 9,0 | 5,4 |
| 46 | 01/07/2008 | 28,1 | 923,9 | 32,3 | 305,7 | 19,8 | 37,6 | 54,1 | 13,1 | 86,4 | 99,4 | 10,9 | 124,8 | 97,5 | 919,6 | 4509,1 | 514,1 | 2740,9 | 2750,7 | 20,5 | 30,7 | 21,0 | 9,5 | 5,3 | 11,9 | 34,0 | 17,5 | 21,7 | 8,9 | 5,2 |
| 48 | 09/07/2008 | 26,3 | 926,0 | 35,5 | 307,8 | 19,6 | 37,5 | 35,7 | 23,6 | 97,1 | 120,7 | 11,2 | 192,6 | 128,7 | 819,1 | 4794,0 | 446,4 | 2164,6 | 2064,4 | 19,0 | 35,7 | 19,7 | 6,2 | 4,4 | 10,5 | 48,0 | 21,0 | 35,3 | 8,9 | 6,5 |
| 50 | 17/07/2008 | 25,9 | 926,1 | 40,8 | 282,7 | 18,6 | 32,7 | 54,1 | 10,4 | 76,8 | 87,1 | 11,0 | 111,2 | 28,5 | 255,8 | 2911,5 | 377,8 | 1987,7 | 1565,9 | 32,0 | 35,7 | 24,4 | 6,6 | 5,0 | 11,2 | 41,0 | 19,8 | 30,0 | 9,1 | 6,0 |
| 52 | 22/07/2008 | 27,4 | 928,0 | 27,2 | 301,3 | 14,2 | 26,1 | 68,8 | 5,2 | 60,2 | 65,4 | 10,2 | 111,3 | 26,7 | 275,7 | 3208,0 | 290,3 | 1076,7 | 1639,5 | 25,0 | 29,7 | 25,5 | 6,8 | 5,3 | 9,1 | 45,4 | 17,5 | 34,3 | 11,4 | 6,0 |
| 54 | 31/07/2008 | 27,1 | 925,4 | 30,0 | 283,6 | 17,0 | 31,7 | 40,3 | 24,5 | 79,7 | 104,2 | 10,8 | 111,2 | 19,7 | 168,7 | 1644,1 | 252,0 | 999,2 | 921,4 | 24,0 | 26,7 | 24,7 | 7,7 | 4,3 | 7,9 | 31,4 | 16,4 | 27,3 | 9,5 | 6,4 |
| 56 | 06/08/2008 | 29,8 | 922,0 | 31,7 | 266,7 | 16,2 | 35,3 | 45,5 | 25,4 | 81,1 | 106,5 | 11,4 | 124,8 | 29,3 | 317,7 | 2419,2 | 295,7 | 1102,8 | 1984,7 | 29,0 | 25,7 | 18,1 | 7,6 | 4,3 | 7,6 | 29,7 | 26,8 | 30,0 | 9,5 | 6,3 |
| 58 | 12/08/2008 | 24,2 | 918,3 | 53,1 | 260,6 | 6,7 | 14,8 | 32,5 | 18,1 | 36,0 | 54,1 | 10,2 | 111,2 | 18,8 | 542,1 | 4332,5 | 672,9 | 2060,7 | 1646,4 | 30,0 | 35,7 | 21,0 | 8,4 | 6,4 | 11,0 | 23,6 | 21,0 | 24,6 | 10,2 | 6,0 |
| 60 | 20/08/2008 | 24,8 | 925,0 | 38,5 | 268,2 | 14,4 | 25,1 | 53,3 | 8,1 | 53,8 | 61,8 | 10,4 | 179,0 | 22,0 | 351,9 | 2776,5 | 255,8 | 1560,2 | 1841,7 | 54,6 | 40,5 | 22,6 | 7,1 | 9,1 | 39,0 | 39,3 | 25,6 | 22,0 | 8,8 | 5,7 |
| 62 | 28/08/2008 | 27,4 | 926,2 | 44,4 | 228,9 | 14,6 | 24,6 | 43,7 | 9,5 | 54,6 | 64,1 | 10,7 | 206,1 | 29,2 | 596,0 | 4048,9 | 200,6 | 1001,3 | 1454,6 | 42,3 | 58,3 | 19,8 | 13,3 | 15,1 | 42,0 | 34,2 | 20,3 | 19,4 | 9,0 | 5,7 |
| 64 | 02/09/2008 | 24,9 | 924,5 | 41,1 | 229,2 | 14,9 | 28,4 | 28,9 | 43,3 | 83,4 | 126,7 | 12,3 | 179,0 | 28,0 | 441,2 | 2854,6 | 282,4 | 1538,0 | 1392,2 | 26,2 | 90,9 | 14,7 | 8,9 | 11,0 | 14,8 | 29,7 | 15,2 | 17,9 | 9,5 | 5,5 |
| 66 | 11/09/2008 | 22,3 | 922,5 | 50,0 | 217,2 | 13,7 | 26,5 | 22,4 | 44,5 | 60,9 | 105,4 | 11,8 | 301,0 | 171,1 | 1089,7 | 4739,7 | 401,2 | 2965,2 | 2907,3 | 31,7 | 28,5 | 21,9 | 7,2 | 10,1 | 29,0 | 27,9 | 10,6 | 14,5 | 10,9 | 5,3 |
| 68 | 17/09/2008 | 22,2 | 921,3 | 39,3 | 217,7 | 22,3 | 35,6 | 20,4 | 47,4 | 105,2 | 152,6 | 13,2 | 273,8 | 69,7 | 457,6 | 3633,6 | 166,1 | 961,7 | 1312,6 | 22,0 | 40,2 | 14,5 | 4,6 | 6,7 | 8,3 | 39,3 | 12,9 | 22,8 | 9,5 | 5,5 |
| 70 | 25/09/2008 | 17,5 | 927,2 | 44,0 | 200,8 | 13,9 | 20,5 | 47,9 | 6,6 | 47,7 | 54,3 | 10,7 | 490,8 | 76,1 | 1444,5 | 4097,5 | 68,5 | 650,4 | 983,6 | 13,2 | 52,6 | 11,8 | 11,2 | 10,0 | 10,0 | 31,4 | 11,7 | 21,9 | 10,2 | 5,6 |
| 72 | 30/09/2008 | 18,8 | 926,5 | 43,8 | 191,4 | 16,3 | 24,2 | 44,1 | 14,4 | 72,9 | 87,3 | 12,1 | 382,2 | 35,9 | 412,1 | 1220,1 | 17,8 | 455,9 | 970,7 | 35,1 | 42,4 | 14,4 | 11,4 | 8,0 | 8,0 | 55,8 | 8,3 | 13,9 | 10,9 | 6,6 |
| 74 | 09/10/2008 | 14,7 | 929,1 | 44,0 | 166,4 | 8,3 | 10,3 | 40,5 | 7,1 | 33,7 | 40,7 | 11,3 | 517,8 | 142,1 | 1666,5 | 7533,3 | 205,2 | 1756,9 | 2828,0 | 35,1 | 59,8 | 13,5 | 14,6 | 7,4 | 12,7 | 36,6 | 9,4 | 16,6 | 10,9 | 6,3 |
| 76 | 16/10/2008 | 18,1 | 928,7 | 62,6 | 136,4 | 27,3 | 54,0 | 8,9 | 76,3 | 98,9 | 175,2 | 14,6 | 666,7 | 70,6 | 1381,5 | 6343,3 | 200,8 | 2001,4 | 1853,9 | 19,8 | 59,9 | 15,1 | 15,2 | 9,4 | 14,4 | 68,9 | 10,6 | 19,3 | 10,2 | 6,6 |
| 77 | 23/10/2008 | 12,1 | 927,7 | 46,0 | 95,8 | 11,4 | 23,0 | 41,0 | 25,3 | 52,0 | 77,2 | 14,6 | 672,6 | 54,6 | 898,0 | 3788,9 | 118,0 | 1250,1 | 1013,4 | 28,6 | 62,7 | 26 | | | | | | | | |

**CAPÍTULO 3. RESULTADOS. PARTE IV: ESTUDIO
ESTADÍSTICO DE LOS VALORES DETERMINADOS Y SU
RELACIÓN CON PARÁMETROS METEREOLÓGICOS Y DE
CONTAMINACIÓN**

| | |
|--|------------|
| CAPÍTULO 3. RESULTADOS. PARTE IV: ESTUDIO ESTADÍSTICO DE LOS VALORES DETERMINADOS Y SU RELACIÓN CON PARÁMETROS METEREOLÓGICOS Y DE CONTAMINACIÓN..... | 209 |
| PARTE IV. ESTUDIOS QUIMIOMETRICOS..... | 213 |
| 1. MATERIA PARTICULADA PM₁₀. NIVELES, COMPORTAMIENTO ESTACIONAL Y RELACIÓN CON OTROS PARÁMETROS FISICO-QUÍMICOS..... | 214 |
| 1.1 RELACIÓN ENTRE LOS PAH's Y SUS DERIVADOS HIDROXILADOS Y NITRADOS..... | 217 |
| 1.2 COMPORTAMIENTO DE LOS PAH's EN RELACIÓN CON LOS PARÁMETROS FISICO-QUÍMICOS EN PM ₁₀ | 222 |
| 1.3 COMPORTAMIENTO DE LOS OHPAH's EN RELACIÓN CON LOS PARÁMETROS FISICO-QUÍMICOS EN PM ₁₀ | 226 |
| 1.4 COMPORTAMIENTO DE LOS NPAH's EN RELACIÓN CON LOS PARÁMETROS FISIO-QUÍMICOS EN PM ₁₀ | 231 |
| 1.5 COMPORTAMIENTO DE TODOS LOS PARÁMETROS EN PM ₁₀ | 234 |
| 2. MATERIA PARTICULADA PM_{2.5}. NIVELES, COMPORTAMIENTO ESTACIONAL Y RELACIÓN CON OTROS PARÁMETROS FISICO-QUÍMICOS..... | 239 |
| 2.1 RELACIÓN ENTRE LOS PAH's Y SUS DERIVADOS HIDROXILADOS Y NITRADOS..... | 241 |
| 2.2 COMPORTAMIENTO DE LOS PAH's EN RELACIÓN CON LOS PARAMETROS FISICO-QUÍMICOS EN PM _{2.5} | 245 |
| 2.3 COMPORTAMIENTO DE LOS OHPAH's EN RELACIÓN CON LOS PARAMETROS FISICO-QUÍMICOS EN PM _{2.5} | 248 |
| 2.4 COMPORTAMIENTO DE LOS NPAH's EN RELACION CON LOS PARAMETROS FISICO-QUÍMICOS EN PM _{2.5} | 252 |
| 2.5 COMPORTAMIENTO DE TODOS LOS PARÁMETROS EN PM _{2.5} | 255 |

| | |
|---|------------|
| 3. ESPUMAS DE POLIURETANO (PUF). NIVELES, COMPORTAMIENTO ESTACIONAL Y RELACIÓN CON OTROS PARAMETROS..... | 260 |
| 3.1. RELACIÓN ENTRE LOS PAH's Y SUS DERIVADOS NITRADOS..... | 261 |
| 3.2. COMPORTAMIENTO DE LOS PAH's EN RELACIÓN CON LOS PARÁMETROS FISICO-QUÍMICOS | 266 |
| 3.3. COMPORTAMIENTO DE LOS NPAH's EN RELACIÓN CON LOS PARÁMETROS FISICO-QUÍMICOS EN LOS PUFs | 269 |
| 3.4. COMPORTAMIENTO DE TODOS LOS PARÁMETROS EN LOS PUFs. | 274 |
| BIBLIOGRAFÍA..... | 279 |

PARTE IV. ESTUDIO QUIMIOMÉTRICO

En este capítulo se lleva a cabo un estudio estadístico de los resultados obtenidos, tanto para los PAH's, OHPAH's y NPAH's. Pero además se incluye la serie de parámetros meteorológicos y físico-químicos que aparecen en la Tabla IV.1.

En todos los casos, materia particulada PM₁₀, materia particulada PM_{2.5} y aire (PUFs) se lleva a cabo el estudio siguiendo la misma sistemática:

- Se comprueban las correlaciones entre los PAH's con sus derivados hidroxilados y nitrados.
- Se comprueban las correlaciones entre los PAH's con los parámetros físico-químicos.
- Se estudian las correlaciones entre los OHPAH's con los parámetros físico-químicos.
- Se estudian las correlaciones entre los NPAH's con los parámetros físico-químicos.
- Se estudian las correlaciones de todos los valores conjuntamente.

Tabla IV.1. Parámetros físico-químicos y denominación

| Denominación | Parámetro | Unidades |
|-------------------------------|---------------------------------------|---------------------|
| T | Temperatura | °C |
| P | Presión Atmosférica | mb |
| Vv | Velocidad del viento | m.s ⁻¹ |
| Dv | Dirección viento | º |
| RH | HumedadRelativa | % |
| SR | Radiación solar | Med.h ⁻¹ |
| I uva | Intensidad UV | |
| PM _{2.5} | Materia particulada PM _{2.5} | µg |
| PM ₁₀ | Materia particulada PM ₁₀ | µg |
| O ₃ | Ozono | µg.m ⁻³ |
| NO | Monóxido de Nitrógeno | µg.m ⁻³ |
| NO ₂ | Dióxido de Nitrógeno | µg.m ⁻³ |
| N _x O _x | Total óxidos de nitrógeno | µg.m ⁻³ |
| SO ₂ | Dióxido de azufre | µg.m ⁻³ |

Finalmente se realiza un análisis estadístico multi-vía incluyendo todos los valores simultáneamente.

1. MATERIA PARTÍCULADA PM₁₀. NIVELES, COMPORTAMIENTO ESTACIONAL Y RELACION CON OTROS PARAMETROS FISICO-QUIMICOS

En el Anexo I de la Parte III, se han extraído los datos correspondientes a los parámetros físico-químicos, los PAH's, los OHPAH's y los NPAH's de los filtros PM₁₀.

Ya se ha visto en secciones anteriores que existe una variación temporal y estacional de los valores de los diferentes parámetros. Se completa ese estudio con las figuras siguientes, donde puede observarse la variación de los distintos parámetros con la fecha de toma de los mismos.

En primer lugar, en la Figura IV.1 puede observarse la variación de tres parámetros físico-químicos importantes, la temperatura, la concentración de ozono y la de los óxidos de nitrógeno.

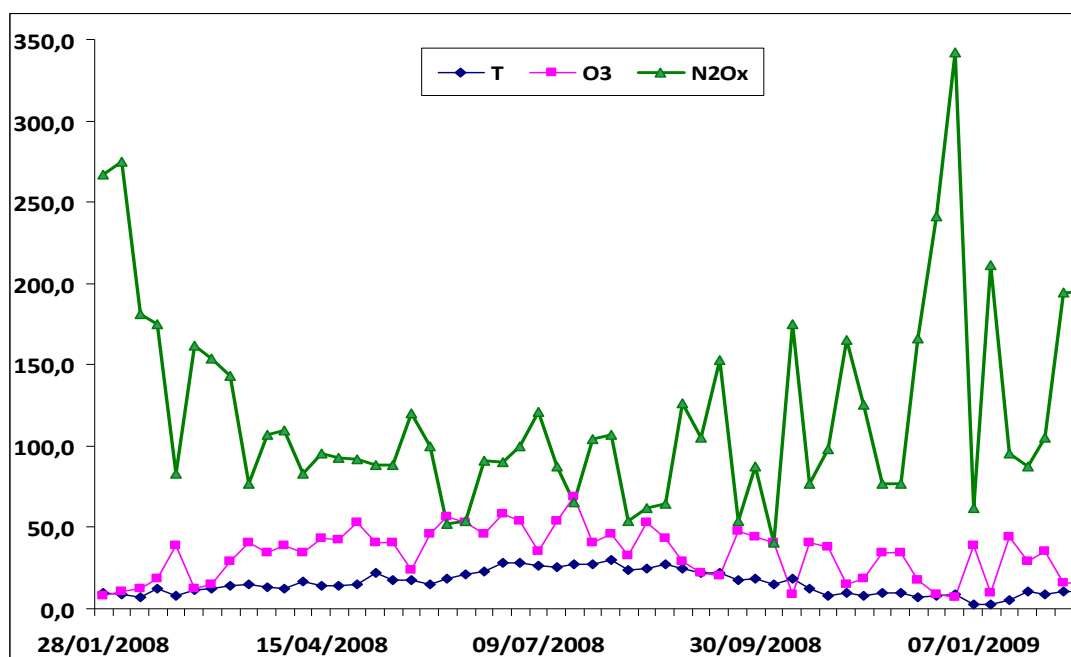


Figura IV.1. Variación estacional de tres parámetros físico-químicos

Está claro que existe una correlación entre la temperatura y la concentración de N₂O_x, pudiendo verse diferencias notables entre los 15 primeros puntos (enero-febrero) y los 15 últimos (noviembre-marzo), que corresponden a bajas temperaturas y elevada concentración de N₂O_x, y el resto de los meses (marzo-octubre) en que se produce el

efecto contrario. La concentración de O_3 , por el contrario parece variar de forma directamente proporcional a la temperatura.

En el caso de los PAH's, hemos seleccionado para la Figura IV.2 el Na, el Ph, el Fl y Pyr. Mientras que para el primero es más difícil observar su variación, para los demás se observa una correspondencia evidente con la temperatura (inversamente proporcional) y con las concentraciones de óxidos de nitrógeno, lo que desde el punto de vista químico parece fácil de explicar.

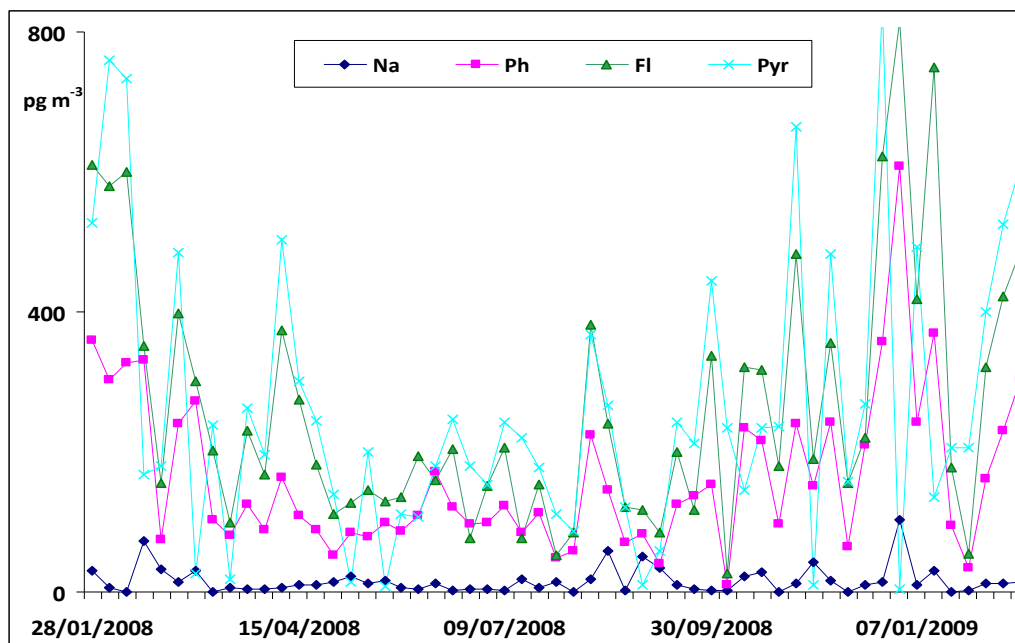


Figura IV.2. Evolución de cuatro PAH's en función del tiempo

Por lo que se refiere a los OHPAH's, como puede verse en la Figura IV.3, su variación es paralela a la de los óxidos de nitrógeno y a la de los PAH's. En cuanto a los derivados nitrados podemos ver que esta evolución no se aparta mucho de lo indicado previamente (Figura IV.4).

En consecuencia, de este estudio parámetro a parámetro podemos extraer la conclusión de que hay una variación en función de la estación del año, de modo que generalmente los meses de más calor hay una disminución de las concentraciones de todas las especies objeto de estudio, que por el contrario aumentan en los meses más fríos.

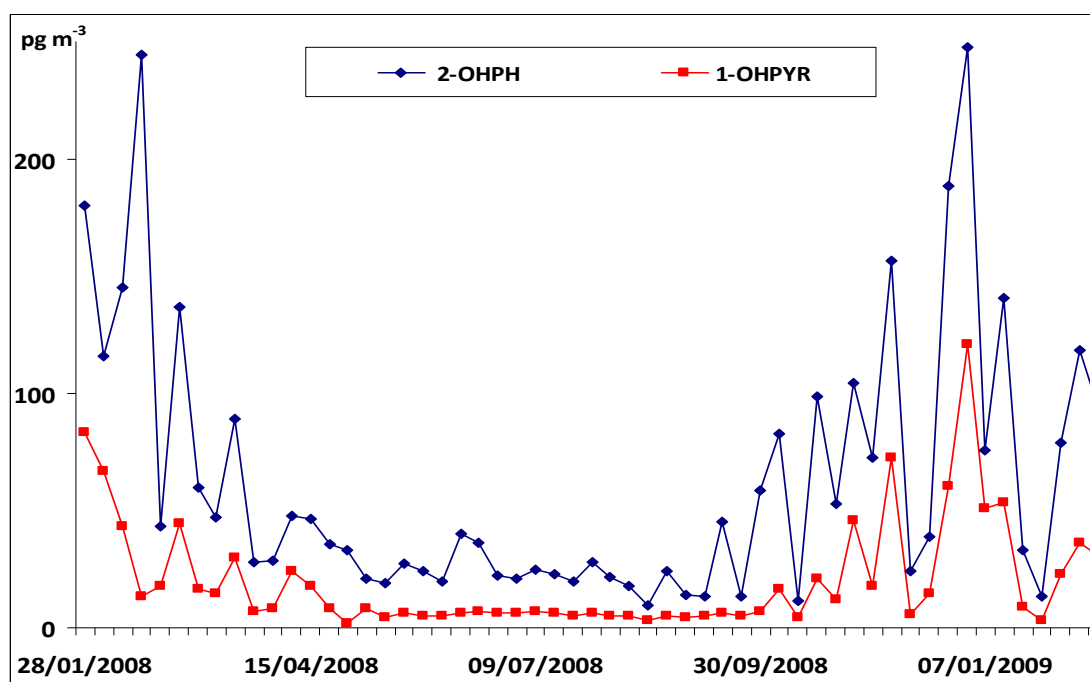


Figura IV.3. Evolución temporal de los derivados hidroxilados

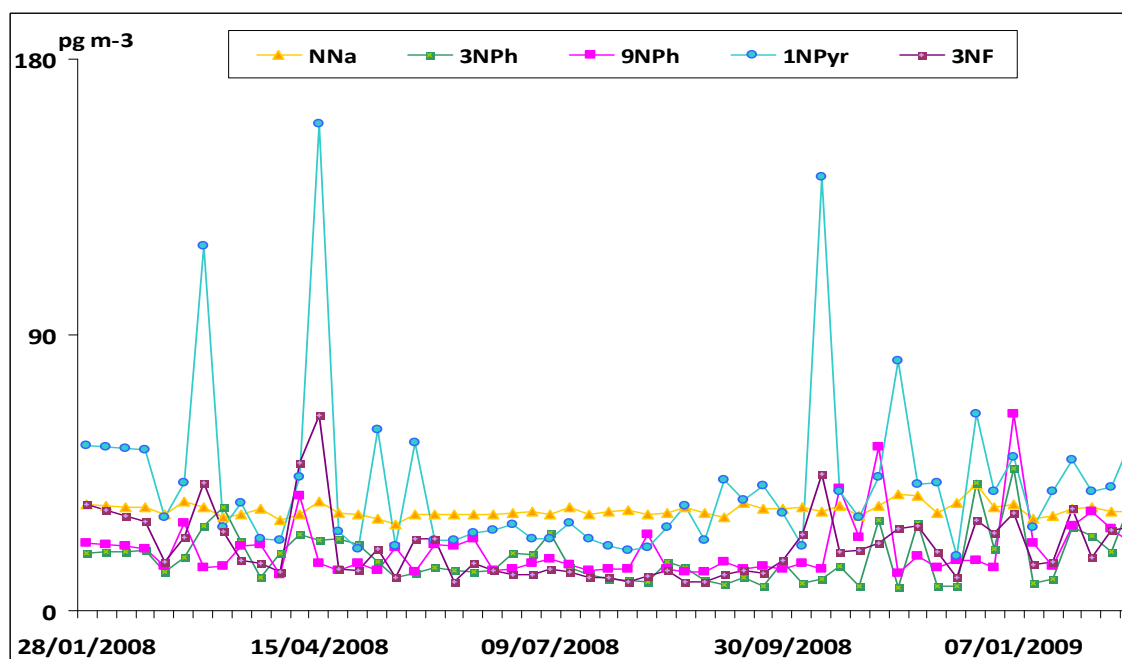


Figura IV.4. Evolución estacional de los derivados nitrados

1.1 RELACIÓN ENTRE LOS PAH's Y SUS DERIVADOS HIDROXILADOS Y NITRADOS

La matriz de datos originales consta de $n = 55$ objetos (muestras de materia particulada PM_{10}) por $m = 19$ variables (parámetros físico-químicos analizados en cada una de dichas muestras). Esta matriz X , de tamaño $n \times m$ (55 filas y 19 columnas) tiene por tanto 1045 datos. Aunque de la observación visual de la tabla pueden extraerse numerosas conclusiones de índole cualitativo, una forma más apropiada de enfocar la cuestión es mediante el análisis multivariante, bien el denominado Análisis en Factores o bien Análisis de Componentes Principales, modalidades que coinciden cuando se utiliza en este último caso la matriz de correlación.

Como las variables son muy diferentes entre sí, la escala y los valores absolutos de las magnitudes medidas son muy distintas. Por ello la primera etapa consiste en la normalización de estas variables, de modo que todas ellas tengan media cero y varianza unidad. La Tabla IV.2 muestra la matriz de correlación obtenida.

Tabla IV.2. Matriz de correlación de los PAH's y derivados en PM_{10}

| | Na | Ace | F | Ph | An | Fl | Pyr | BaAn | Cry | BbFl | BkFl | BaPyr | 2-OHPH | 1-OHPYR | NNa | 3NPh | 9NPh | 1NPyr | 3NF |
|---------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|---------|---------|---------|--------|---------|--------|---------|--------|---------|---------|---------|--------|
| Na | 1,0000 | 0,2056 | 0,0424 | 0,4446 | 0,0623 | 0,2844 | -0,3263 | -0,1386 | -0,1214 | -0,0189 | 0,1504 | -0,1129 | 0,4287 | 0,3203 | 0,0883 | -0,0359 | -0,0943 | 0,1321 | 0,0534 |
| Ace | 0,2056 | 1,0000 | 0,3112 | 0,4615 | 0,3682 | 0,4807 | 0,3373 | 0,3883 | 0,4209 | 0,4319 | 0,5553 | 0,4234 | 0,5325 | 0,3305 | 0,2256 | 0,1324 | 0,1453 | 0,2946 | 0,2956 |
| F | 0,0424 | 0,3112 | 1,0000 | 0,6510 | 0,5805 | 0,6595 | 0,4863 | 0,4962 | 0,5080 | 0,5437 | 0,5428 | 0,4816 | 0,4838 | 0,4819 | 0,2053 | 0,0938 | 0,3594 | 0,0242 | 0,1247 |
| Ph | 0,4446 | 0,4615 | 0,6510 | 1,0000 | 0,7028 | 0,9399 | 0,5050 | 0,5195 | 0,5509 | 0,6481 | 0,7407 | 0,5738 | 0,8250 | 0,8388 | 0,4032 | 0,3208 | 0,2385 | 0,2520 | 0,3767 |
| An | 0,0623 | 0,3682 | 0,5805 | 0,7028 | 1,0000 | 0,7479 | 0,6710 | 0,6498 | 0,6636 | 0,7011 | 0,7518 | 0,6697 | 0,5799 | 0,6946 | 0,4772 | 0,2014 | 0,3051 | 0,1271 | 0,2999 |
| Fl | 0,2844 | 0,4807 | 0,6595 | 0,9399 | 0,7479 | 1,0000 | 0,6488 | 0,7084 | 0,7434 | 0,8068 | 0,8475 | 0,6584 | 0,7815 | 0,8459 | 0,3625 | 0,3673 | 0,3295 | 0,2313 | 0,4121 |
| Pyr | -0,3263 | 0,3373 | 0,4863 | 0,5050 | 0,6710 | 0,6488 | 1,0000 | 0,6813 | 0,6779 | 0,6742 | 0,6053 | 0,7610 | 0,4316 | 0,5399 | 0,4317 | 0,4490 | 0,4028 | 0,0852 | 0,3482 |
| BaAn | -0,1386 | 0,3883 | 0,4962 | 0,5195 | 0,6498 | 0,7084 | 0,6813 | 1,0000 | 0,9666 | 0,9524 | 0,8503 | 0,7788 | 0,4541 | 0,5538 | 0,1818 | 0,2517 | 0,3782 | 0,0599 | 0,3880 |
| Cry | -0,1214 | 0,4209 | 0,5080 | 0,5509 | 0,6636 | 0,7434 | 0,6779 | 0,9666 | 1,0000 | 0,9774 | 0,8745 | 0,7613 | 0,4514 | 0,5685 | 0,1972 | 0,2747 | 0,3903 | 0,1297 | 0,4269 |
| BbFl | -0,0189 | 0,4319 | 0,5437 | 0,6481 | 0,7011 | 0,8068 | 0,6742 | 0,9524 | 0,9774 | 1,0000 | 0,9118 | 0,8035 | 0,5635 | 0,6711 | 0,2176 | 0,3191 | 0,4108 | 0,0684 | 0,4018 |
| BkFl | 0,1504 | 0,5553 | 0,5428 | 0,7407 | 0,7518 | 0,8475 | 0,6053 | 0,8503 | 0,8745 | 0,9118 | 1,0000 | 0,7378 | 0,7163 | 0,7296 | 0,3698 | 0,2491 | 0,3299 | 0,1451 | 0,4050 |
| BaPyr | -0,1129 | 0,4234 | 0,4816 | 0,5738 | 0,6697 | 0,6584 | 0,7610 | 0,7788 | 0,7613 | 0,8035 | 0,7378 | 1,0000 | 0,5729 | 0,6161 | 0,3658 | 0,4414 | 0,4462 | 0,1417 | 0,4686 |
| 2-OHPH | 0,4287 | 0,5325 | 0,4838 | 0,8250 | 0,5799 | 0,7815 | 0,4316 | 0,4541 | 0,4514 | 0,5635 | 0,7163 | 0,5729 | 1,0000 | 0,8338 | 0,4998 | 0,3652 | 0,2270 | 0,1407 | 0,3572 |
| 1-OHPYR | 0,3203 | 0,3305 | 0,4819 | 0,8388 | 0,6946 | 0,8459 | 0,5399 | 0,5538 | 0,5685 | 0,6711 | 0,7296 | 0,6161 | 0,8338 | 1,0000 | 0,4594 | 0,4175 | 0,3013 | 0,1392 | 0,3734 |
| NNa | 0,0883 | 0,2256 | 0,2053 | 0,4032 | 0,4772 | 0,3625 | 0,4317 | 0,1818 | 0,1972 | 0,2176 | 0,3698 | 0,3658 | 0,4998 | 0,4594 | 1,0000 | 0,3421 | 0,1469 | 0,3676 | 0,3807 |
| 3NPh | -0,0359 | 0,1324 | 0,0938 | 0,3208 | 0,2014 | 0,3673 | 0,4490 | 0,2517 | 0,2747 | 0,3191 | 0,2491 | 0,4414 | 0,3652 | 0,4175 | 0,3421 | 1,0000 | 0,4737 | 0,2232 | 0,4399 |
| 9NPh | -0,0943 | 0,1453 | 0,3594 | 0,2385 | 0,3051 | 0,3295 | 0,4028 | 0,3782 | 0,3903 | 0,4108 | 0,3299 | 0,4462 | 0,2270 | 0,3013 | 0,1469 | 0,4737 | 1,0000 | -0,0105 | 0,2454 |
| 1NPyr | 0,1321 | 0,2946 | 0,0242 | 0,2520 | 0,1271 | 0,2313 | 0,0852 | 0,0599 | 0,1297 | 0,0684 | 0,1451 | 0,1417 | 0,1407 | 0,1392 | 0,3676 | 0,2232 | -0,0105 | 1,0000 | 0,8123 |
| 3NF | 0,0534 | 0,2956 | 0,1247 | 0,3767 | 0,2999 | 0,4121 | 0,3482 | 0,3880 | 0,4269 | 0,4018 | 0,4050 | 0,4686 | 0,3572 | 0,3734 | 0,3807 | 0,4399 | 0,2454 | 0,8123 | 1,0000 |

Los valores de p para cada combinación de variables (no aparecen en la tabla) nos indican que existe una elevada correlación entre muchas de ellas. Esta afirmación ha sido confirmada utilizando el test de Barlett, ya que el valor del estadístico $X^2_{cal} = -(n-1) \cdot (2p+5)/6 \cdot \ln |R|$, donde $|R|$ es el valor absoluto del determinante de la matriz de correlación, nos genera un valor 1117.8 muy superior al valor crítico, que es 88.2.

Como consecuencia, podemos generar unas nuevas variables relacionadas con las originales, pero en menor número, que podrían explicar la varianza de la tabla de datos

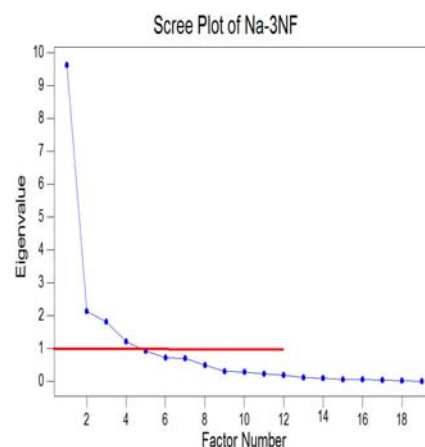
originales. Efectivamente, mediante álgebra matricial, podemos descomponer la matriz X de datos originales del siguiente modo:

$$X = L^T S + E \quad (1)$$

(dimensiones) (nxm) (nxF) (Fxm) (nxm)

Tabla IV.3. Composición de los nuevos factores correspondientes a los PAH's y derivados en materia particulada PM₁₀ y gráfico de Scree

| Loadings | F1 | F2 | F3 | F4 |
|-------------------|---------|---------|---------|---------|
| Na | -0,1197 | 0,7564 | -0,4244 | -0,0058 |
| Ace | -0,5467 | 0,2153 | -0,0405 | -0,3481 |
| F | -0,6468 | -0,0999 | -0,2983 | 0,0779 |
| Ph | -0,8420 | 0,3558 | -0,2562 | 0,0729 |
| An | -0,8183 | -0,0464 | -0,1299 | 0,0338 |
| Fl | -0,9263 | 0,1439 | -0,1845 | 0,0050 |
| Pyr | -0,7621 | -0,3396 | 0,2057 | 0,1681 |
| BaAn | -0,8341 | -0,4072 | -0,0091 | -0,2480 |
| Cry | -0,8546 | -0,3665 | 0,0194 | -0,2727 |
| BbFl | -0,9015 | -0,2966 | -0,0714 | -0,1764 |
| BkFl | -0,9180 | -0,0538 | -0,1521 | -0,1901 |
| BaPyr | -0,8434 | -0,2365 | 0,1537 | 0,0287 |
| 2-OHPH | -0,7790 | 0,4027 | -0,2218 | 0,1691 |
| 1-OHPYR | -0,8316 | 0,2475 | -0,1701 | 0,2293 |
| NNa | -0,4771 | 0,3589 | 0,2975 | 0,2863 |
| 3NPh | -0,4499 | 0,0652 | 0,4951 | 0,5274 |
| 9NPh | -0,4524 | -0,2779 | 0,2173 | 0,4446 |
| 1NPyr | -0,2540 | 0,5272 | 0,6465 | -0,3779 |
| 3NFl | -0,5292 | 0,3043 | 0,6701 | -0,2521 |
| Eigenvalue | 9,6194 | 2,1444 | 1,808 | 1,2112 |
| % Var. | 50,6 | 11,3 | 9,5 | 6,4 |



Donde la matriz L depende de los objetos (muestras), la matriz S depende de las variables y la matriz E contiene fundamentalmente variaciones aleatorias que no aportan realmente información al problema. F es el número de factores retenidos, que debe ser tal que se pierda la mínima cantidad de información. Los componentes de la matriz L se denominan cargas ("loadings"), mientras que los de la matriz S se denominan ("scores")(Massart, 2003; Massart, 1997).

En la Tabla IV.3 puede observarse la composición de los cuatro primeros factores (aquellos cuyo “valor propio o eigenvalue” es superior a la unidad). En la Figura IV.5 puede observarse gráficamente esta contribución para los dos primeros factores.

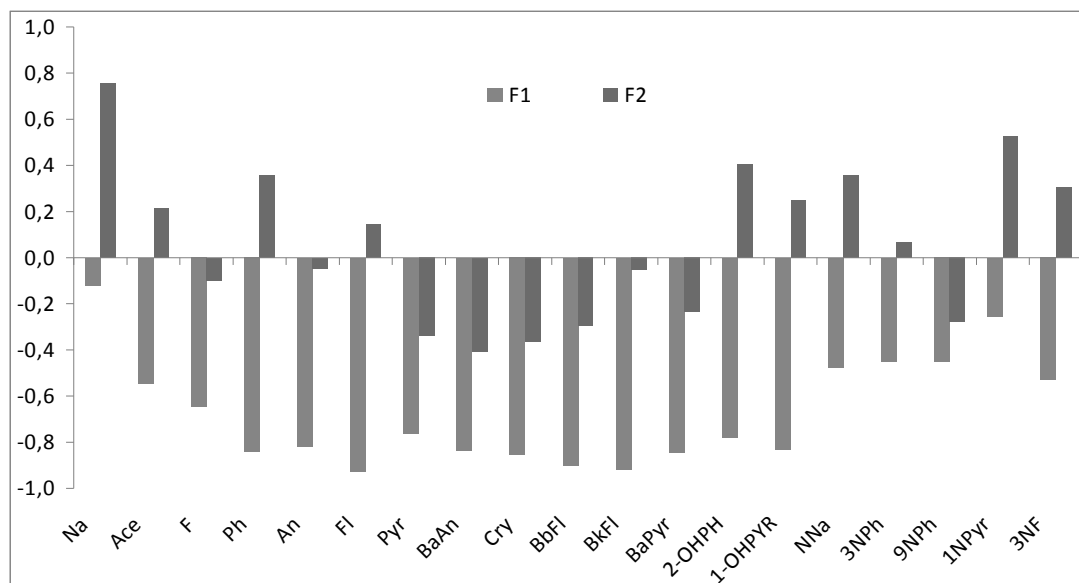


Figura IV.5. Composición de los dos primeros factores correspondientes a los PAH's y derivados en materia particulada PM₁₀

Al representar el Factor 2 frente al Factor 1 observamos los componentes predominantes en cada cuadrante y zona del gráfico.

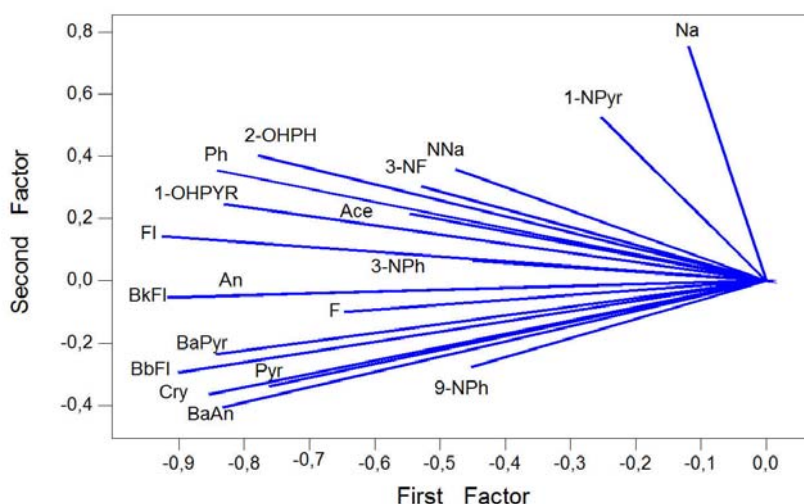


Figura IV.6. Representación de los dos primeros factores: F2 frente a F1.

Finalmente, al representar los “scores” de los dos primeros factores (Figura IV.7), se observa cómo se agrupan los objetos, es decir las distintas muestras en cada zona del

gráfico, pudiendo relacionar esta agrupación con el predominio de cada componente en dicha zona.

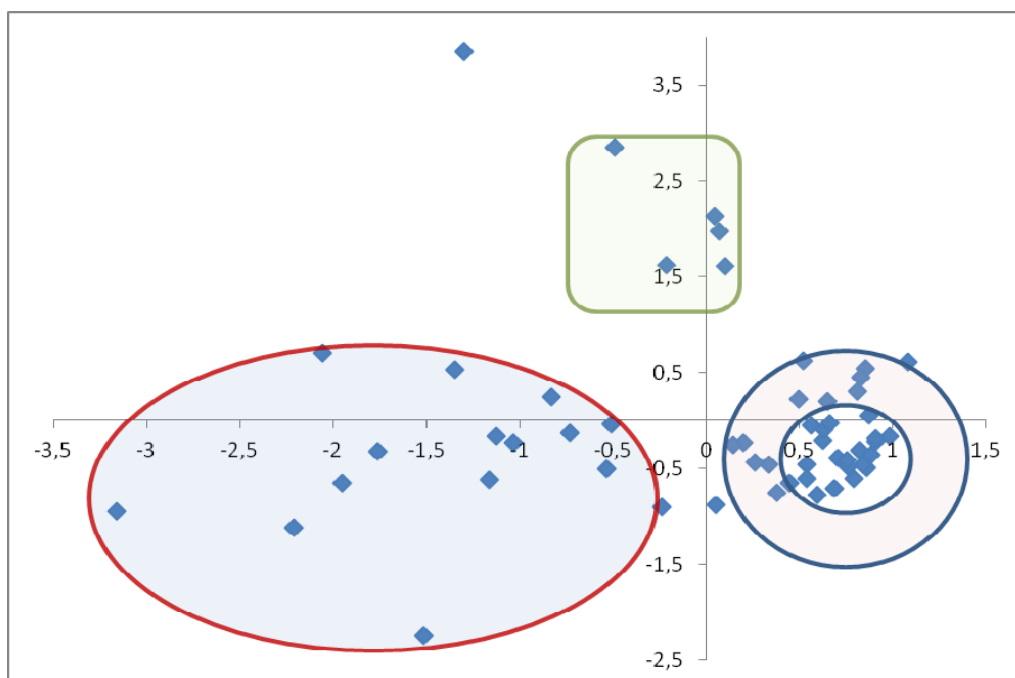


Figura IV.7. Representación de los “scores” de los dos primeros factores correspondientes a los PAH’s y derivados en materia particulada PM₁₀

Puede verse que en la parte izquierda del diagrama, en la que predominan los PAH’s, aparecen una serie de muestras que corresponden en todos los casos a los meses de Noviembre-Diciembre-Enero y Febrero.

Puede asignarse por tanto al eje 1 dos componentes, una debida a la presencia de diversos PAH’s y otra claramente estacional. En el cuadrado verde aparecen los puntos correspondientes a las muestras 44-54-62-29 y 50, y en los dos círculos concéntricos el resto de las muestras analizadas.

Si en lugar del análisis en factores se utiliza toda la información disponible, mediante un análisis clúster, se observa en la Figura IV.8 el gráfico obtenido para las variables. Vemos algunas agrupaciones significativas. En la parte derecha aparece una rama en la que se encuentran agrupados todos los nitroderivados. Se aprecia otro clúster donde aparecen los derivados hidroxilados, mientras que entre los PAH’s pueden observarse diversas agrupaciones, como por ejemplo el pireno y el benzopireno, el fenantreno y el fluoranteno, apareciendo en la parte izquierda, separados de los demás el naftaleno, acenafteno y fluoreno.

El clúster de los objetos, Figura IV.9, muestra también una serie de agrupaciones de las que puede deducirse una variación estacional clara, apareciendo a la izquierda las muestras correspondientes a los meses más fríos distribuyéndose el resto de forma más aleatoria.

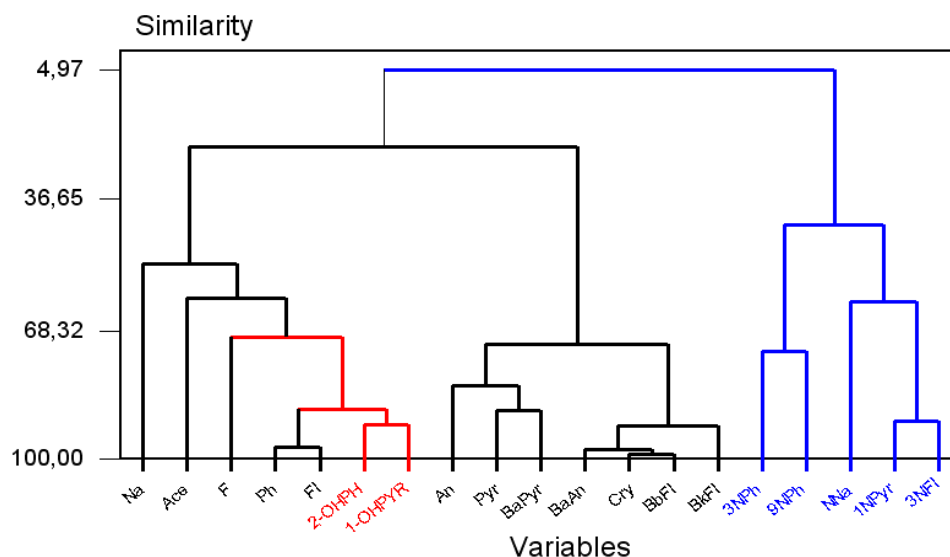


Figura IV.8. Dendrograma de los PAH's y sus derivados nitrados e hidroxilados en la materia particulada PM₁₀

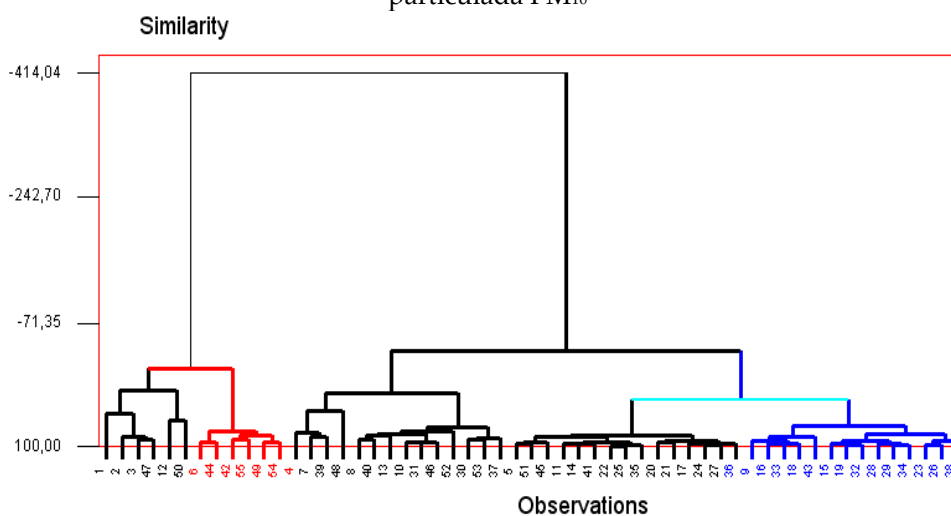


Figura IV.9. Dendrograma de los objetos en la materia particulada PM₁₀

1.2 COMPORTAMIENTO DE LOS PAH's EN RELACIÓN CON LOS PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS EN PM₁₀

A partir de este apartado se lleva a cabo un estudio de las distintas especies químicas analizadas, PAH's, a continuación OHPAH's y después NPAH's con los parámetros físico-químico o meteorológicos. El estudio sigue la línea trazada en el apartado anterior: en primer lugar se obtiene la matriz de correlación, se comprueba mediante el test de Bartlett que puede reducirse la dimensionalidad del problema y posteriormente se realiza un análisis en componentes principales, del que se extrae la tabla de cargas (loadings) y en su caso el gráfico de Scree. A continuación se comprueba la composición de los distintos factores, se representan (generalmente el segundo frente al primero) y posteriormente la tabla de los "scores". A continuación se realiza la confirmación de las conclusiones (y la extracción de nueva información cuando ello es posible) mediante el análisis clúster de las variables y los objetos.

Puede verse en la Tabla IV.4 la matriz de correlación.

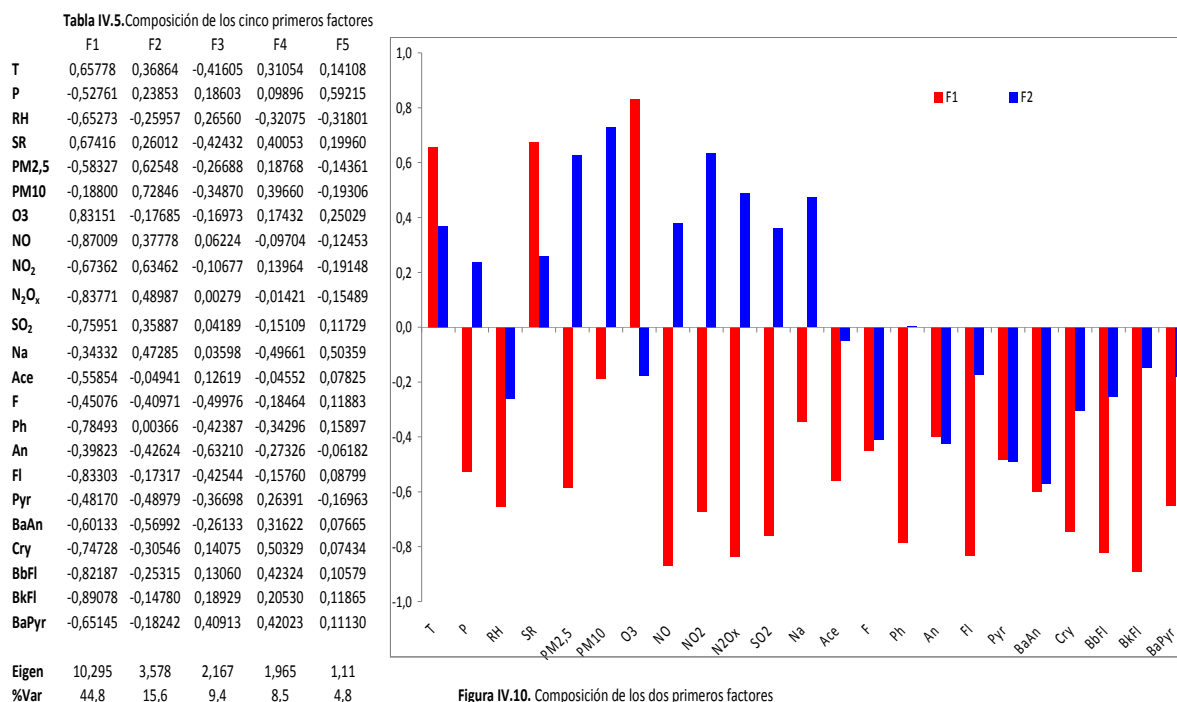
Tabla IV.4 Matriz de correlación entre los PAH's y los diferentes parámetros físico-químicos

| | T | P | RH | SR | PM2,5 | PM10 | O3 | NO | NO ₂ | N ₂ O _x | SO ₂ | Na | Ace | F | Ph | An | Fl | Pyr | BaAn | Cry | BbFl | BkFl | BaPyr |
|-------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|-----------------|-------------------------------|-----------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| T | 1,0000 | -0,2290 | -0,6765 | 0,8824 | 0,0110 | 0,3842 | 0,5595 | -0,5246 | -0,1726 | -0,4190 | -0,4826 | -0,1049 | -0,3713 | -0,2883 | -0,4351 | -0,2008 | -0,5017 | -0,3334 | -0,3703 | -0,4862 | -0,5308 | -0,6331 | -0,4918 |
| P | -0,2290 | 1,0000 | 0,1722 | -0,2668 | 0,3983 | 0,1503 | -0,3661 | 0,4575 | 0,3765 | 0,4488 | 0,5373 | 0,4091 | 0,3588 | 0,1063 | 0,3719 | -0,0287 | 0,3143 | 0,0831 | 0,1819 | 0,3767 | 0,4269 | 0,5038 | 0,4588 |
| RH | -0,6765 | 0,1722 | 1,0000 | -0,7822 | 0,2264 | -0,1928 | -0,6862 | 0,5283 | 0,2250 | 0,4407 | 0,2824 | 0,1388 | 0,4278 | 0,3310 | 0,4608 | 0,3165 | 0,4655 | 0,2200 | 0,3730 | 0,4378 | 0,4801 | 0,5844 | 0,3974 |
| SR | 0,8824 | -0,2668 | -0,7822 | 1,0000 | -0,1030 | 0,2919 | 0,6792 | -0,5480 | -0,2200 | -0,4523 | -0,4974 | -0,1952 | -0,4276 | -0,2393 | -0,4462 | -0,2530 | -0,4652 | -0,2322 | -0,3103 | -0,4217 | -0,4777 | -0,5925 | -0,4556 |
| PM2,5 | 0,0110 | 0,3983 | 0,2264 | -0,1030 | 1,0000 | 0,7581 | -0,5099 | 0,6824 | 0,8536 | 0,7769 | 0,5487 | 0,3031 | 0,2670 | 0,1199 | 0,4827 | 0,0973 | 0,4260 | 0,0975 | 0,1126 | 0,3002 | 0,3493 | 0,4136 | 0,1911 |
| PM10 | 0,3842 | 0,1503 | -0,1928 | 0,2919 | 0,7581 | 1,0000 | -0,2112 | 0,3783 | 0,6724 | 0,5041 | 0,2576 | 0,1141 | 0,0804 | -0,0975 | 0,1277 | -0,1068 | 0,0831 | -0,0364 | -0,0942 | 0,0503 | 0,0693 | 0,0450 | -0,0029 |
| O3 | 0,5595 | -0,3661 | -0,6862 | 0,6792 | -0,5099 | -0,2112 | 1,0000 | -0,8369 | -0,6683 | -0,8133 | -0,6490 | -0,3626 | -0,5506 | -0,2121 | -0,5711 | -0,2513 | -0,5728 | -0,2478 | -0,3035 | -0,4844 | -0,5502 | -0,6554 | -0,4901 |
| NO | -0,5246 | 0,4575 | 0,5283 | -0,5480 | 0,6824 | 0,3783 | -0,8369 | 1,0000 | 0,8114 | 0,9765 | 0,8395 | 0,4587 | 0,3492 | 0,2277 | 0,6745 | 0,1792 | 0,6402 | 0,2152 | 0,2353 | 0,4796 | 0,5841 | 0,6917 | 0,5075 |
| NO ₂ | -0,1726 | 0,3765 | 0,2250 | -0,2200 | 0,8536 | 0,6724 | -0,6683 | 0,8114 | 1,0000 | 0,9183 | 0,6816 | 0,3613 | 0,3292 | 0,0338 | 0,4982 | 0,0140 | 0,4764 | 0,1333 | 0,1219 | 0,3549 | 0,4073 | 0,4957 | 0,2848 |
| N ₂ O _x | -0,4190 | 0,4488 | 0,4407 | -0,4523 | 0,7769 | 0,5041 | -0,8133 | 0,9765 | 0,9183 | 1,0000 | 0,8199 | 0,4439 | 0,3578 | 0,1667 | 0,6405 | 0,1266 | 0,6093 | 0,1949 | 0,2043 | 0,4557 | 0,5458 | 0,6513 | 0,4488 |
| SO ₂ | -0,4826 | 0,5373 | 0,2824 | -0,4974 | 0,5487 | 0,2576 | -0,6490 | 0,8395 | 0,6816 | 0,8199 | 1,0000 | 0,5008 | 0,2592 | 0,1644 | 0,6479 | 0,1755 | 0,5936 | 0,2355 | 0,1444 | 0,3723 | 0,4923 | 0,6050 | 0,4128 |
| Na | -0,1049 | 0,4091 | 0,1388 | -0,1952 | 0,3031 | 0,1141 | -0,3626 | 0,4587 | 0,3613 | 0,4439 | 0,5008 | 1,0000 | 0,2408 | 0,0383 | 0,4924 | 0,0301 | 0,3188 | -0,3333 | -0,1300 | -0,0484 | 0,0535 | 0,2256 | 0,0059 |
| Ace | -0,3713 | 0,3588 | 0,4278 | -0,4276 | 0,2670 | 0,0804 | -0,5506 | 0,3492 | 0,3292 | 0,3578 | 0,2592 | 0,2408 | 1,0000 | 0,2294 | 0,3889 | 0,1685 | 0,4068 | 0,2482 | 0,3076 | 0,3923 | 0,4037 | 0,5276 | 0,3728 |
| F | -0,2883 | 0,1063 | 0,3310 | -0,2393 | 0,1199 | -0,0975 | -0,2121 | 0,2277 | 0,0338 | 0,1667 | 0,1644 | 0,0383 | 0,2294 | 1,0000 | 0,6421 | 0,5834 | 0,6532 | 0,4616 | 0,4880 | 0,3073 | 0,3445 | 0,3360 | 0,1594 |
| Ph | -0,4351 | 0,3719 | 0,4608 | -0,4462 | 0,4827 | 0,1277 | -0,5711 | 0,6745 | 0,4982 | 0,6405 | 0,6479 | 0,4924 | 0,3889 | 0,6421 | 1,0000 | 0,6142 | 0,9327 | 0,4108 | 0,4721 | 0,3591 | 0,4644 | 0,5537 | 0,2427 |
| An | -0,2008 | -0,0287 | 0,3165 | -0,2530 | 0,0973 | -0,1068 | -0,2513 | 0,1792 | 0,0140 | 0,1266 | 0,1755 | 0,0301 | 0,1685 | 0,5834 | 0,6142 | 1,0000 | 0,6636 | 0,5518 | 0,5889 | 0,1922 | 0,2284 | 0,2572 | -0,0391 |
| Fl | -0,5017 | 0,3143 | 0,4655 | -0,4652 | 0,4260 | 0,0831 | -0,5728 | 0,6402 | 0,4764 | 0,6093 | 0,5936 | 0,3188 | 0,4068 | 0,6532 | 0,9327 | 0,6636 | 1,0000 | 0,5890 | 0,6816 | 0,5565 | 0,6256 | 0,6597 | 0,3249 |
| Pyr | -0,3334 | 0,0831 | 0,2200 | -0,2322 | 0,0975 | -0,0364 | -0,2478 | 0,2152 | 0,1333 | 0,1949 | 0,2355 | -0,3333 | 0,2482 | 0,4616 | 0,4108 | 0,5518 | 0,5890 | 1,0000 | 0,6403 | 0,4908 | 0,4895 | 0,3989 | 0,4056 |
| BaAn | -0,3703 | 0,1819 | 0,3730 | -0,3103 | 0,1126 | -0,0942 | -0,3035 | 0,2353 | 0,1219 | 0,2043 | 0,1444 | -0,1300 | 0,3076 | 0,4880 | 0,4721 | 0,5889 | 0,6816 | 0,6403 | 1,0000 | 0,7842 | 0,7718 | 0,6573 | 0,4527 |
| Cry | -0,4862 | 0,3767 | 0,4378 | -0,4217 | 0,3002 | 0,0503 | -0,4844 | 0,4796 | 0,3549 | 0,4557 | 0,3723 | -0,0484 | 0,3923 | 0,3073 | 0,3591 | 0,1922 | 0,5565 | 0,4908 | 0,7842 | 1,0000 | 0,9774 | 0,8745 | 0,7613 |
| BbFl | -0,5308 | 0,4269 | 0,4801 | -0,4777 | 0,3493 | 0,0693 | -0,5502 | 0,5841 | 0,4073 | 0,5458 | 0,4923 | 0,0535 | 0,4037 | 0,3445 | 0,4644 | 0,2284 | 0,6256 | 0,4895 | 0,7718 | 0,9774 | 1,0000 | 0,9118 | 0,8035 |
| BkFl | -0,6331 | 0,5038 | 0,5844 | -0,5925 | 0,4136 | 0,0450 | -0,6554 | 0,6917 | 0,4957 | 0,6513 | 0,6050 | 0,2256 | 0,5276 | 0,3360 | 0,5537 | 0,2572 | 0,6597 | 0,3989 | 0,6573 | 0,8745 | 0,9118 | 1,0000 | 0,7378 |
| BaPyr | -0,4918 | 0,4588 | 0,3974 | -0,4556 | 0,1911 | -0,0029 | -0,4901 | 0,5075 | 0,2848 | 0,4488 | 0,4128 | 0,0059 | 0,3728 | 0,1594 | 0,2427 | -0,0391 | 0,3249 | 0,4056 | 0,4527 | 0,7613 | 0,8035 | 0,7378 | 1,0000 |

Es evidente (a pesar del tamaño de la versión papel) que existe una correlación elevada entre muchos de los factores que aparecen en la Tabla IV.4. El test de esfericidad de Bartlett nos confirma esta posibilidad, por lo que en la Tabla IV.5 y Figura IV.10 puede observarse la composición de los factores con valor propio superior a la unidad, y el porcentaje de la varianza que explica cada uno de ellos.

Puede verse cómo al primer factor contribuyen positivamente temperatura, radiación solar y O₃, mientras lo hacen negativamente la presión atmosférica, la humedad relativa, la materia particulada (PM), los contaminantes químicos y los PAH's. Por el contrario, al factor 2 contribuyen positivamente la materia particulada y los contaminantes químicos, y lo hacen de nuevo negativamente los PAH's.

Parece claro que ambos factores tienen un componente “estacional” y otro relacionado con la “contaminación”, y por tanto al representar uno frente a otro las muestras se agrupan en distintos cuadrantes en función de cuándo han sido tomadas y de su composición.



Efectivamente, en la Figura IV.11, correspondiente a la representación del factor 2 frente al 1, puede observarse cómo en la parte de la derecha predominan factores físico-químicos (T, SR y O₃), mientras que P y RH aparecen en la zona izquierda, junto con el resto de los parámetros de la contaminación química y los PAH's.

Como consecuencia en el gráfico de los “scores” (Figura IV.12) se produce una agrupación de las muestras en función de sus niveles en estos compuestos, que están directamente relacionados con los factores estacionales.

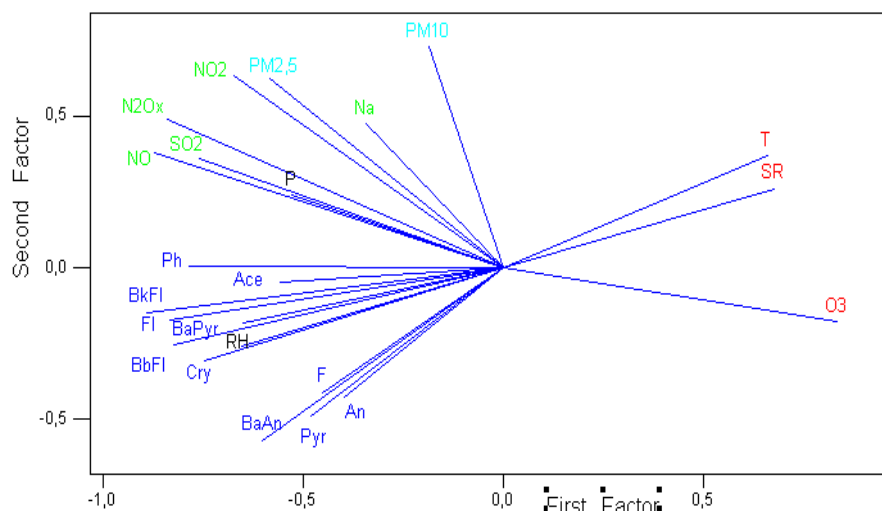


Figura IV.11. Representación de los “loadings” de los dos primeros factores

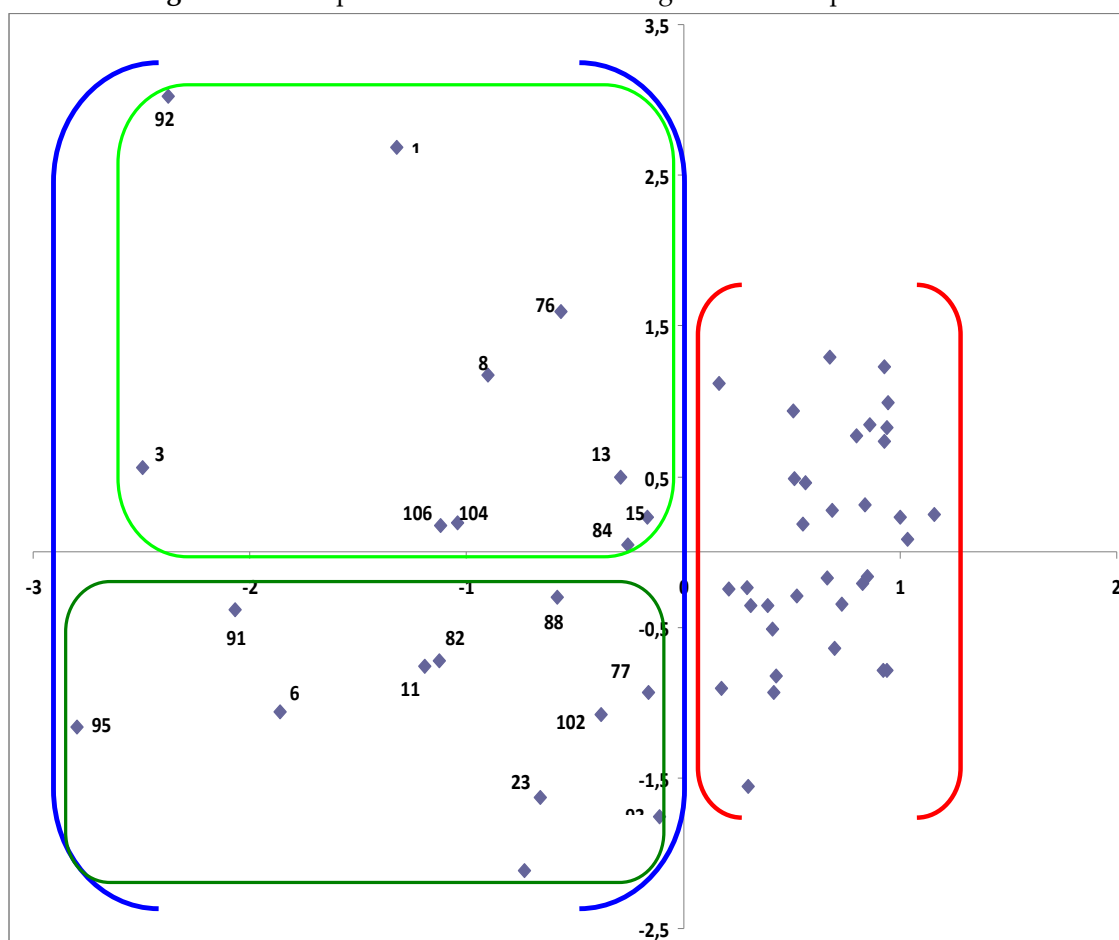


Figura IV.12. Representación de los “scores” de los dos primeros factores

El clúster de las variables (Figura IV.13) y el de las muestras (Figura IV.14) vienen a confirmar estas agrupaciones y tendencias.

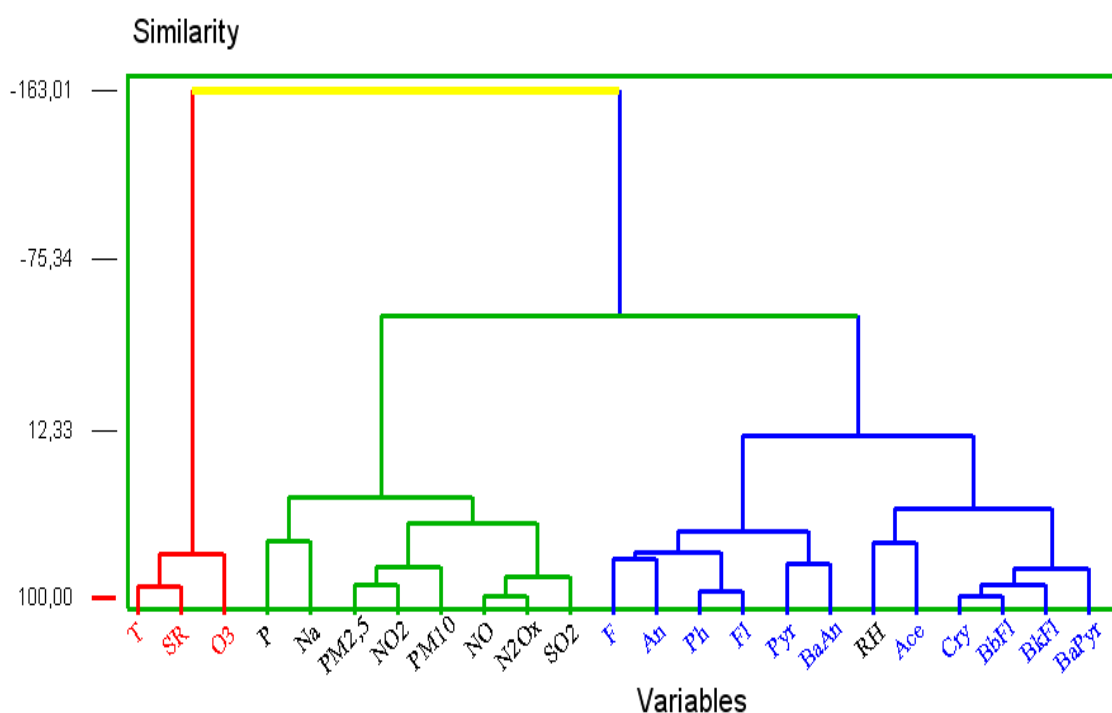


Figura IV.13. Dendrograma de las variables

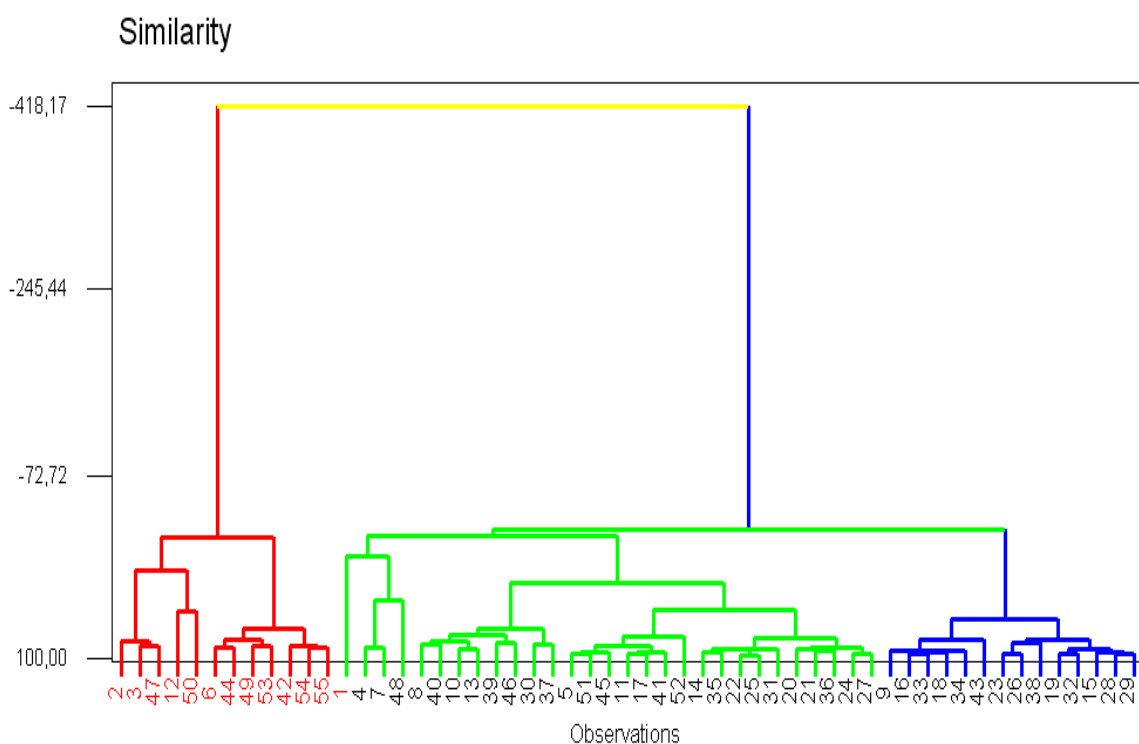


Figura IV.14. Dendrograma de los objetos

1.3 COMPORTAMIENTO DE LOS OHPAH's EN RELACIÓN CON LOS PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS EN PM₁₀

Utilizando únicamente los valores de los parámetros meteorológicos y las concentraciones de los derivados hidroxilados en la materia particulada PM₁₀, se han repetido los análisis estadísticos siguiendo la pauta marcada en el párrafo anterior.

La matriz de covarianza de las 13 variables incluidas ahora en el estudio coincide con la matriz de correlación (Tabla IV.6), utilizando los datos normalizados.

Tabla IV.6. Matriz de correlación de las 13 variables físico-químicas

| | T | P | RH | SR | PM2,5 | PM10 | O3 | NO | NO ₂ | N ₂ O _x | SO ₂ | 2-OHPH | 1-OHPYR |
|-------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|-----------------|-------------------------------|-----------------|---------------|---------------|
| T | 1,0000 | -0,2290 | -0,6765 | 0,8824 | 0,0110 | 0,3842 | 0,5595 | -0,5246 | -0,1726 | -0,4190 | -0,4826 | -0,5595 | -0,5546 |
| P | -0,2290 | 1,0000 | 0,1722 | -0,2668 | 0,3983 | 0,1503 | -0,3661 | 0,4575 | 0,3765 | 0,4488 | 0,5373 | 0,6201 | 0,5235 |
| RH | -0,6765 | 0,1722 | 1,0000 | -0,7822 | 0,2264 | -0,1928 | -0,6862 | 0,5283 | 0,2250 | 0,4407 | 0,2824 | 0,4182 | 0,3645 |
| SR | 0,8824 | -0,2668 | -0,7822 | 1,0000 | -0,1030 | 0,2919 | 0,6792 | -0,5480 | -0,2200 | -0,4523 | -0,4974 | -0,5316 | -0,5185 |
| PM2,5 | 0,0110 | 0,3983 | 0,2264 | -0,1030 | 1,0000 | 0,7581 | -0,5099 | 0,6824 | 0,8536 | 0,7769 | 0,5487 | 0,4278 | 0,4917 |
| PM10 | 0,3842 | 0,1503 | -0,1928 | 0,2919 | 0,7581 | 1,0000 | -0,2112 | 0,3783 | 0,6724 | 0,5041 | 0,2576 | 0,0469 | 0,1220 |
| O3 | 0,5595 | -0,3661 | -0,6862 | 0,6792 | -0,5099 | -0,2112 | 1,0000 | -0,8369 | -0,6683 | -0,8133 | -0,6490 | -0,6193 | -0,5924 |
| NO | -0,5246 | 0,4575 | 0,5283 | -0,5480 | 0,6824 | 0,3783 | -0,8369 | 1,0000 | 0,8114 | 0,9765 | 0,8395 | 0,7451 | 0,7784 |
| NO ₂ | -0,1726 | 0,3765 | 0,2250 | -0,2200 | 0,8536 | 0,6724 | -0,6683 | 0,8114 | 1,0000 | 0,9183 | 0,6816 | 0,5393 | 0,5507 |
| N ₂ O _x | -0,4190 | 0,4488 | 0,4407 | -0,4523 | 0,7769 | 0,5041 | -0,8133 | 0,9765 | 0,9183 | 1,0000 | 0,8199 | 0,7035 | 0,7304 |
| SO ₂ | -0,4826 | 0,5373 | 0,2824 | -0,4974 | 0,5487 | 0,2576 | -0,6490 | 0,8395 | 0,6816 | 0,8199 | 1,0000 | 0,7416 | 0,8012 |
| 2-OHPH | -0,5595 | 0,6201 | 0,4182 | -0,5316 | 0,4278 | 0,0469 | -0,6193 | 0,7451 | 0,5393 | 0,7035 | 0,7416 | 1,0000 | 0,8338 |
| 1-OHPYR | -0,5546 | 0,5235 | 0,3645 | -0,5185 | 0,4917 | 0,1220 | -0,5924 | 0,7784 | 0,5507 | 0,7304 | 0,8012 | 0,8338 | 1,0000 |

r

(crítico)= 2,66

Pueden observarse en ella algunas correlaciones altamente positivas (valores en negrita) entre ambos derivados hidroxilados 1-OHPyr y 2-OHPH y entre ellos y NO, NO₂, N₂O_x y SO₂, así como con la presión atmosférica radiación solar etc. Estas observaciones están de acuerdo con las conclusiones de Vione et al, respecto a la formación de compuestos hidroxilados via reacciones fotoquímicas. Estas correlaciones, confirmadas mediante el test de Bartlett, valor calculado 1117,6 muy superior al valor crítico, 99,6 con 78 grados de libertad (nivel de significación 0,05, p=0,000) nos indica que podemos reducir la dimensionalidad de la tabla mediante un análisis en componentes principales. Para ello se diagonaliza la matriz de correlación y se obtienen los nuevos factores por combinaciones lineales de los originales, tal y como ya se hizo previamente. Ahora los tres primeros factores, mostrados en la Tabla IV.7 explican 86.0% de la varianza total. El

primero, al que contribuyen positivamente la temperatura, la radiación solar y la concentración de ozono y negativamente el resto de las variables explica por sí solo el 56,7 %. El segundo al que contribuyen negativamente la radiación solar y positivamente el resto.

Como se observa en la Figura IV.15, al factor 1 contribuyen negativamente los componentes de la contaminación, mientras algunos componentes estacionales lo hacen positivamente. Por tanto podemos asignarle un componente de “contaminación” y otro “de estacionalidad”. Al componente 2 también le podemos atribuir un factor de “estacionalidad”, ya que es afectado negativamente por la Radiación solar.

Tabla IV.7.- Cargas y “eigenvalues” de los tres primeros factores

| Loadings | F1 | F2 | F3 |
|-------------------------------|---------|---------|---------|
| T | 0,6020 | 0,7125 | -0,0396 |
| P | -0,5704 | 0,0670 | -0,5900 |
| RH | -0,5811 | -0,5406 | 0,4409 |
| SR | 0,6496 | 0,6665 | -0,1724 |
| PM2,5 | -0,6929 | 0,5986 | 0,1589 |
| PM10 | -0,3147 | 0,8685 | 0,2094 |
| O3 | 0,8612 | 0,1279 | -0,2998 |
| NO | -0,9612 | 0,0831 | 0,0849 |
| NO ₂ | -0,8033 | 0,4922 | 0,1604 |
| N ₂ O _x | -0,9472 | 0,2378 | 0,1166 |
| SO ₂ | -0,8663 | 0,0591 | -0,2505 |
| 2-OHPH | -0,8285 | -0,1466 | -0,3787 |
| 1-OHPYR | -0,8376 | -0,0839 | -0,3341 |
| Eigenvalue | 7,3728 | 2,7152 | 1,0971 |
| % Varianza | 56,7 | 20,9 | 8,4 |

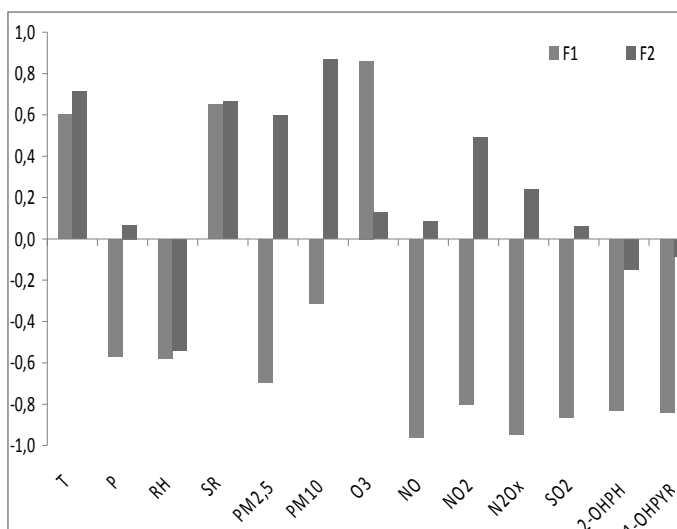


Figura IV.15.- Cargas de los dos primeros factores

En la representación del componente 2 frente al 1 (Figura IV.16), vemos que en la parte superior derecha se agrupan estas variables estacionales, temperatura, radiación solar y concentración de ozono y opuestas a ellas tenemos la presión atmosférica y la humedad relativa. Todas las variables relacionables con la contaminación se agrupan en la zona izquierda (contribución negativa al factor 1), estando los derivados hidroxilados en la zona inferior y la materia particulada en la zona superior.

Como consecuencia de ello, en el gráfico de los “scores” (contribución de los objetos), las muestras aparecen tanto más a la izquierda (factor 1 negativo) cuanto mayor es su grado de contaminación química y a igualdad de contaminación aparecen más arriba o

abajo (factor 2 positivo o negativo) según la estación del año a que corresponden (Figura IV.17). Esta figura complementa en dos dimensiones los resultados estacionales observados anteriormente.

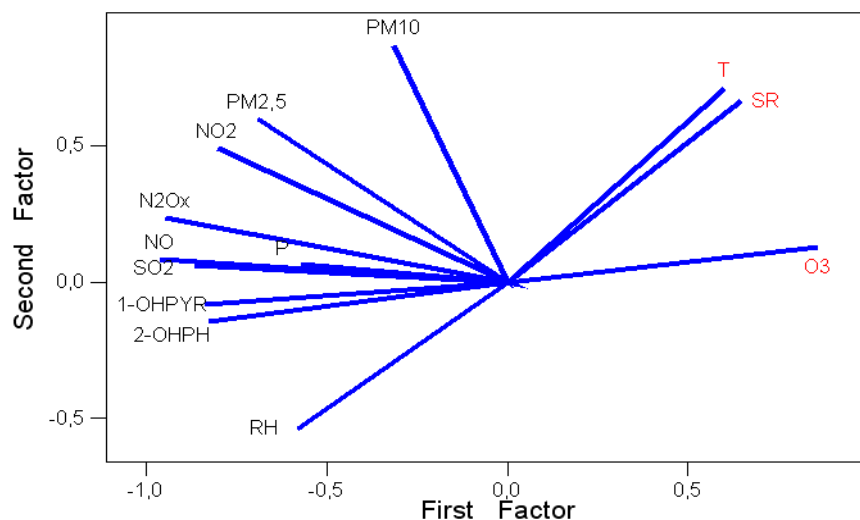


Figura IV.16. Representación de las cargas de los dos primeros factores

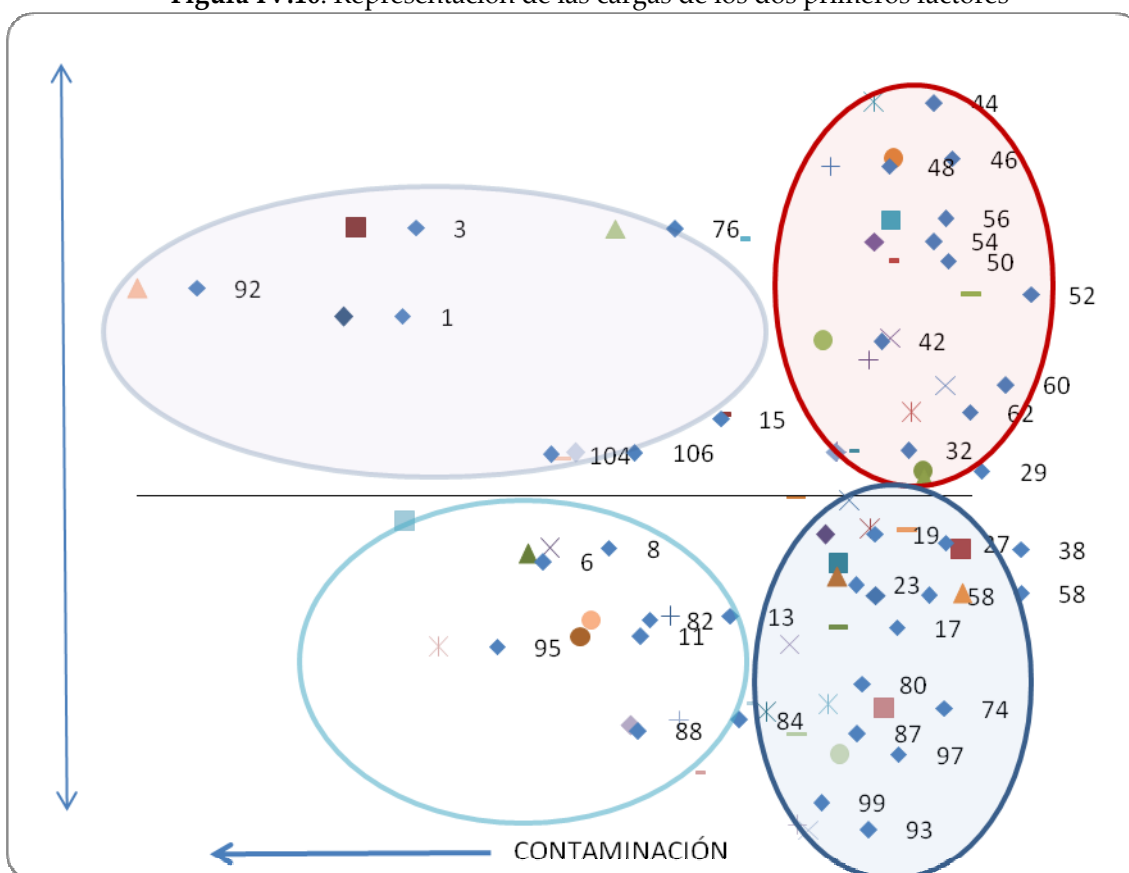


Figura IV.17. Representación de los scores del factor 2 frente al 1

Vemos que aquellas muestras con mayores concentraciones de hidroxi-PAH's, correspondientes a Enero y Febrero, Noviembre y Diciembre aparecen agrupadas en los cuadrantes de la izquierda, mientras que las menos contaminadas aparecen en los de la derecha, pudiendo observarse que las que corresponden a los meses de verano aparecen por encima de la de los meses de otoño o primavera.

El análisis clúster (utilizando toda la información disponible) viene a confirmar estos resultados. Así en el clúster de las variables podemos observar una agrupación formada por ozono-temperatura-radiación solar, factores que denominamos “estacionales” (Figura IV.18). 1-OHPyr y 2-OHPH aparecen agrupados entre sí en la parte derecha del diagrama y posteriormente asociados a los demás contaminantes químicos, óxidos de nitrógeno y azufre (factores que denominamos de contaminación química.) Finalmente aparece otro grupo con las distintas partículas PM₁₀-PM_{2.5} en el que se encuadra en NO₂, difícil de explicar a priori, pero también confirmando lo antes observado. Cuando se obtiene el clúster de las observaciones, utilizando el método de Ward y la distancia euclídea, aparecen claramente agrupadas en cuatro clústers (Figura IV.19).

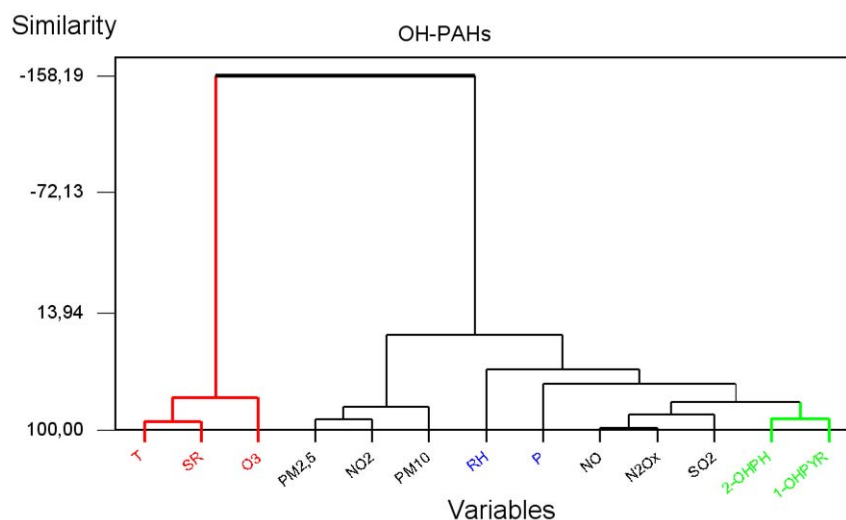


Figura IV.18. Clúster de las variables

Estos clúster tienen una correspondencia casi simétrica con los cuatro grupos de muestras que se hicieron en la Figura IV.17. Así en la parte derecha aparecen las muestras más afectadas por los OHPAH's y el resto de los contaminantes químicos. También

pueden verse que las muestras menos contaminadas aparecen agrupadas en función de la estación en que se han tomado.

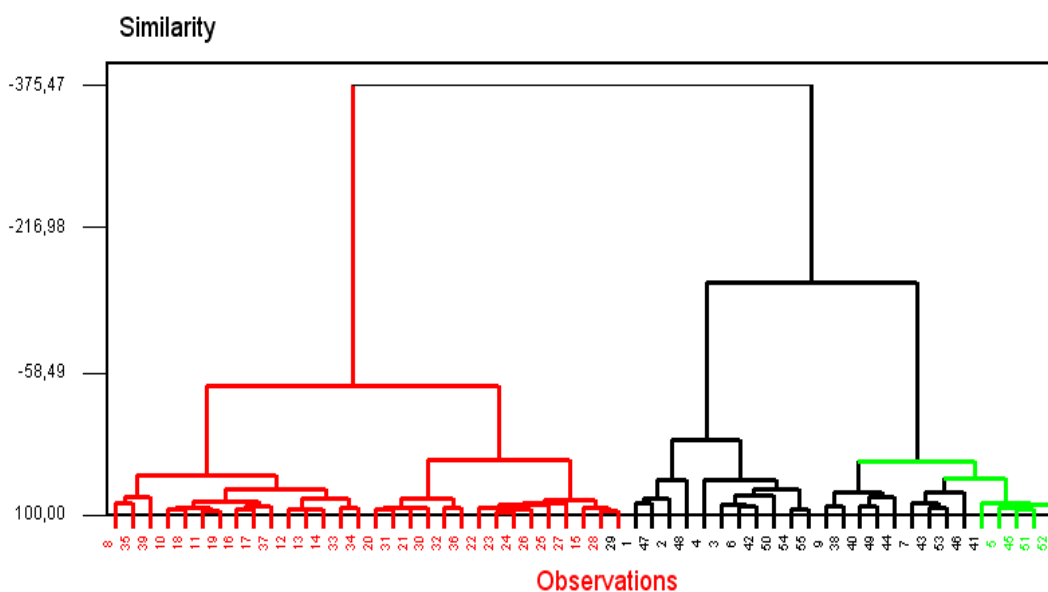


Figura IV.19. Clúster de los objetos (muestras)

1.4 COMPORTAMIENTO DE LOS NPAH'S EN RELACIÓN CON LOS PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS EN PM₁₀

La Tabla IV.8 muestra la matriz de correlación. De nuevo pueden observarse elevados valores que siguiendo la metodología ya expuesta va a permitir encontrar la forma de reducir la dimensionalidad y hacer más visible la información contenida en la tabla de datos originales.

Tabla IV.8. Matriz de correlación

| | T | P | RH | SR | PM _{2,5} | PM ₁₀ | O ₃ | NO | NO ₂ | N ₂ O _x | SO ₂ | 1N1a | 3NPh | 9NPh | 1NPyr | 3NFI |
|-------------------------------|--------|--------|--------|--------|-------------------|------------------|----------------|--------|-----------------|-------------------------------|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| T | 1,000 | -0,229 | -0,676 | 0,882 | 0,011 | 0,384 | 0,559 | -0,525 | -0,173 | -0,419 | -0,483 | -0,316 | -0,324 | -0,404 | -0,240 | -0,433 |
| P | -0,229 | 1,000 | 0,172 | -0,267 | 0,398 | 0,150 | -0,366 | 0,458 | 0,377 | 0,449 | 0,537 | 0,370 | 0,138 | -0,027 | 0,305 | 0,430 |
| RH | -0,676 | 0,172 | 1,000 | -0,782 | 0,226 | -0,193 | -0,686 | 0,528 | 0,225 | 0,441 | 0,282 | 0,265 | 0,111 | 0,190 | 0,217 | 0,297 |
| SR | 0,882 | -0,267 | -0,782 | 1,000 | -0,103 | 0,292 | 0,679 | -0,548 | -0,220 | -0,452 | -0,497 | -0,382 | -0,177 | -0,333 | -0,277 | -0,367 |
| PM _{2,5} | 0,011 | 0,398 | 0,226 | -0,103 | 1,000 | 0,758 | -0,510 | 0,682 | 0,854 | 0,777 | 0,549 | 0,213 | 0,049 | -0,184 | 0,159 | 0,070 |
| PM ₁₀ | 0,384 | 0,150 | -0,193 | 0,292 | 0,758 | 1,000 | -0,211 | 0,378 | 0,672 | 0,504 | 0,258 | -0,113 | -0,050 | -0,314 | 0,126 | 0,024 |
| O ₃ | 0,559 | -0,366 | -0,686 | 0,679 | -0,510 | -0,211 | 1,000 | -0,837 | -0,668 | -0,813 | -0,649 | -0,380 | -0,199 | -0,143 | -0,391 | -0,446 |
| NO | -0,525 | 0,458 | 0,528 | -0,548 | 0,682 | 0,378 | -0,837 | 1,000 | 0,811 | 0,977 | 0,839 | 0,339 | 0,249 | 0,050 | 0,236 | 0,357 |
| NO ₂ | -0,173 | 0,377 | 0,225 | -0,220 | 0,854 | 0,672 | -0,668 | 0,811 | 1,000 | 0,918 | 0,682 | 0,248 | 0,156 | -0,129 | 0,242 | 0,239 |
| N ₂ O _x | -0,419 | 0,449 | 0,441 | -0,452 | 0,777 | 0,504 | -0,813 | 0,977 | 0,918 | 1,000 | 0,820 | 0,321 | 0,227 | -0,014 | 0,249 | 0,330 |
| SO ₂ | -0,483 | 0,537 | 0,282 | -0,497 | 0,549 | 0,258 | -0,649 | 0,839 | 0,682 | 0,820 | 1,000 | 0,359 | 0,274 | 0,123 | 0,134 | 0,286 |
| 1N1a | -0,316 | 0,370 | 0,265 | -0,382 | 0,213 | -0,113 | -0,380 | 0,339 | 0,248 | 0,321 | 0,359 | 1,000 | 0,342 | 0,147 | 0,368 | 0,381 |
| 3NPh | -0,324 | 0,138 | 0,111 | -0,177 | 0,049 | -0,050 | -0,199 | 0,249 | 0,156 | 0,227 | 0,274 | 0,342 | 1,000 | 0,474 | 0,223 | 0,440 |
| 9NPh | -0,404 | -0,027 | 0,190 | -0,333 | -0,184 | -0,314 | -0,143 | 0,050 | -0,129 | -0,014 | 0,123 | 0,147 | 0,474 | 1,000 | -0,011 | 0,245 |
| 1NPyr | -0,240 | 0,305 | 0,217 | -0,277 | 0,159 | 0,126 | -0,391 | 0,236 | 0,242 | 0,249 | 0,134 | 0,368 | 0,223 | -0,011 | 1,000 | 0,812 |
| 3NFI | -0,433 | 0,430 | 0,297 | -0,367 | 0,070 | 0,024 | -0,446 | 0,357 | 0,239 | 0,330 | 0,286 | 0,381 | 0,440 | 0,245 | 0,812 | 1,000 |

Así, pueden verse las cargas de los cuatro nuevos factores (o componentes principales) cuyo valor propio es superior a la unidad, dos de las cuales aparecen en la Figura IV.20.

La representación del segundo frente al primero (Fig IV.21) produce un gráfico que tiene una serie de rasgos comunes con los obtenidos previamente. Así los parámetros estacionales T, SR y O₃ se agrupan en el cuadrante superior derecho, mientras que la humedad relativa y la presión se encuentran en el sector opuesto. Vemos que aparece en el cuadrante superior izquierdo la materia particulada (PM₁₀ y PM_{2,5}), también aparecen juntos los restantes factores contaminantes, óxidos de nitrógeno y azufre. Finalmente en el cuadrante inferior izquierdo aparecen todos los derivados nitrados de los PAH's. Como era previsible, a la vista de estos resultados, cuando se representan los "scores" (o contribución de los objetos), las muestras se agrupan en distintos cuadrantes siguiendo la composición de las cargas.

En la parte derecha de la Figura IV.22 aparecen las muestras con menor concentración de derivados nitrados y recogidas en los meses más calurosos, variación que se produce de la zona superior a la inferior. En la zona de la izquierda aparecen también dos o tres grupos de muestras, en la parte inferior las que contienen más derivados nitrados y en la parte superior la muestras 1-3-92-76 y 68 que ya en otros casos han mostrado diferencias con el resto, así como las 95-104-106 y 15.

Tabla IV.9.- Cargas de los cuatro primeros factores

| Loadings | F1 | F2 | F3 | F4 |
|-------------------------------|----------|----------|----------|----------|
| T | 0,62549 | 0,64090 | 0,25259 | -0,02236 |
| P | -0,56241 | 0,07536 | 0,28493 | 0,09583 |
| RH | -0,61092 | -0,41669 | -0,37604 | 0,30363 |
| SR | 0,67770 | 0,56323 | 0,31921 | -0,17873 |
| PM2,5 | -0,65590 | 0,64443 | -0,03834 | -0,04606 |
| PM10 | -0,29768 | 0,84408 | 0,16934 | -0,06568 |
| O3 | 0,88909 | 0,05634 | 0,15031 | -0,13503 |
| NO | -0,93279 | 0,17272 | -0,18324 | -0,06440 |
| NO ₂ | -0,78442 | 0,53349 | -0,01670 | -0,08582 |
| N ₂ O _x | -0,92104 | 0,31367 | -0,13017 | -0,07537 |
| SO ₂ | -0,81807 | 0,12349 | -0,13017 | -0,23678 |
| NNa | -0,50149 | -0,25157 | 0,30784 | -0,02183 |
| 3NPh | -0,35394 | -0,32302 | 0,39257 | -0,63753 |
| 9NPh | -0,15580 | -0,58442 | 0,01050 | -0,59991 |
| 1NPyr | -0,45011 | -0,17068 | 0,68459 | 0,41991 |
| 3NFI | -0,55526 | -0,34264 | 0,64743 | 0,15629 |
| Eigenvalue | 6,7642 | 3,122 | 1,6456 | 1,1993 |
| % Varianza | 42,3 | 19,5 | 10,3 | 7,5 |

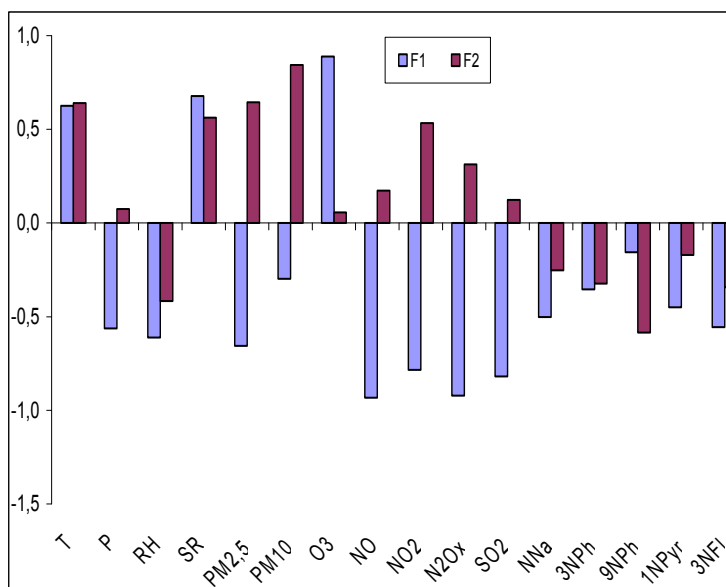


Figura IV.20.- Composición de los dos primeros factores

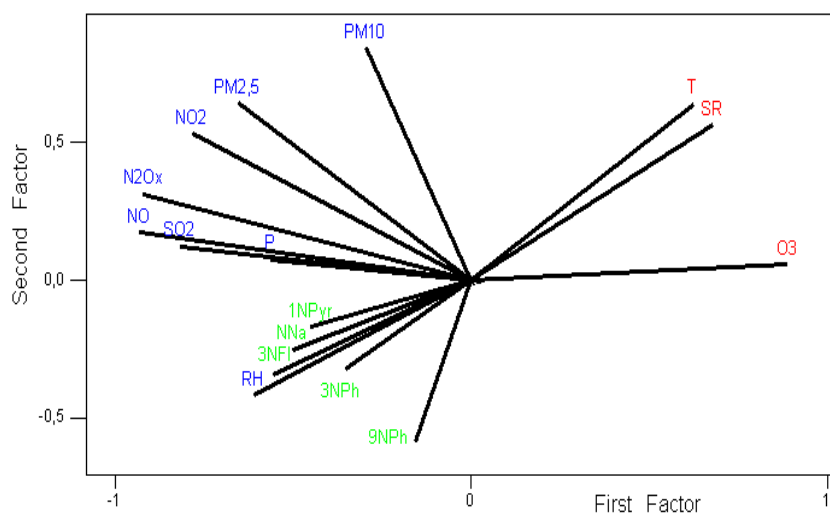


Figura IV.21. Representación bidimensional de las cargas (loadings) de los dos primeros factores o componentes principales

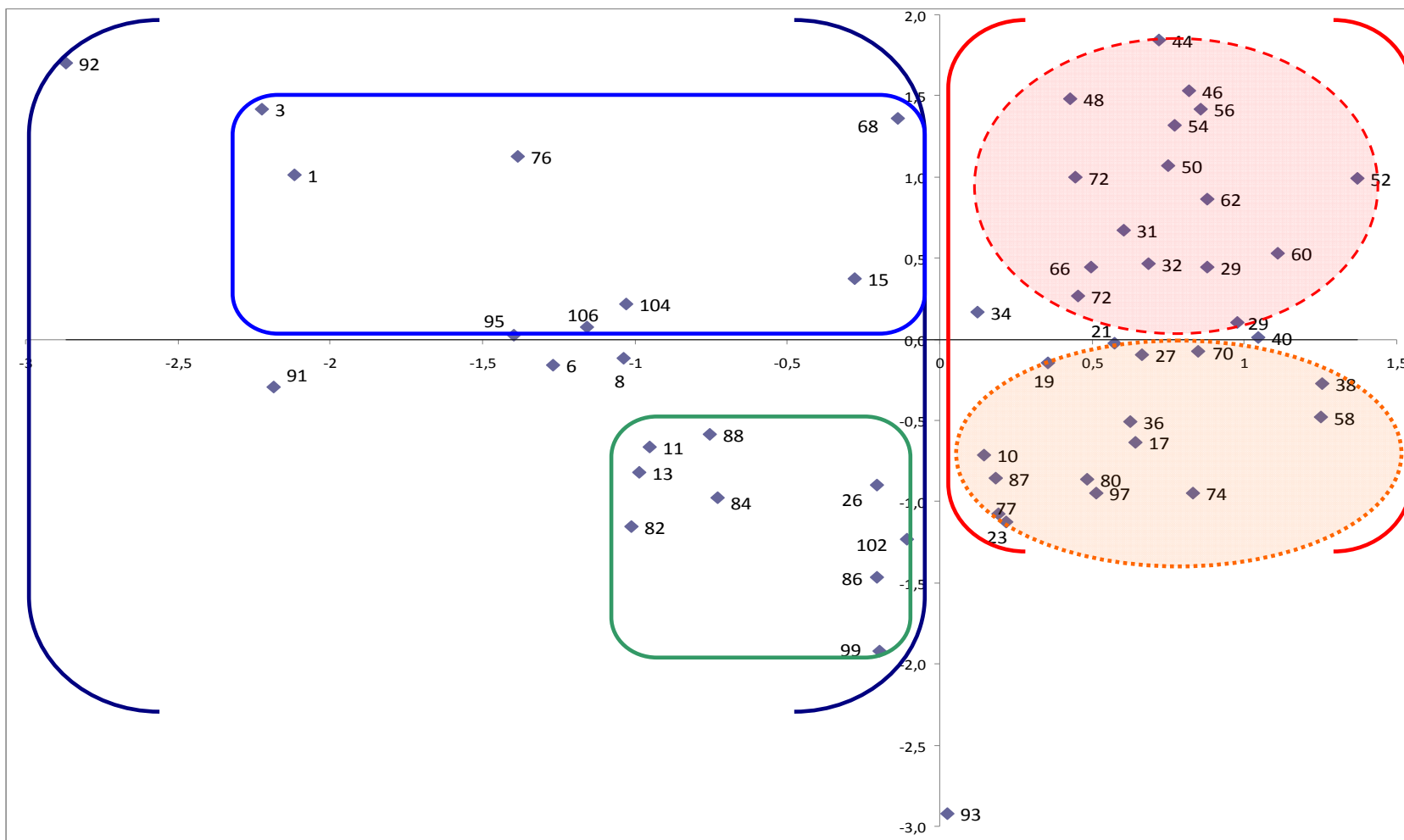


Figura IV.22. Representación de los "scores" de los dos primeros factores.

El análisis clúster, Figuras IV.23-24 vienen a confirmar estas observaciones

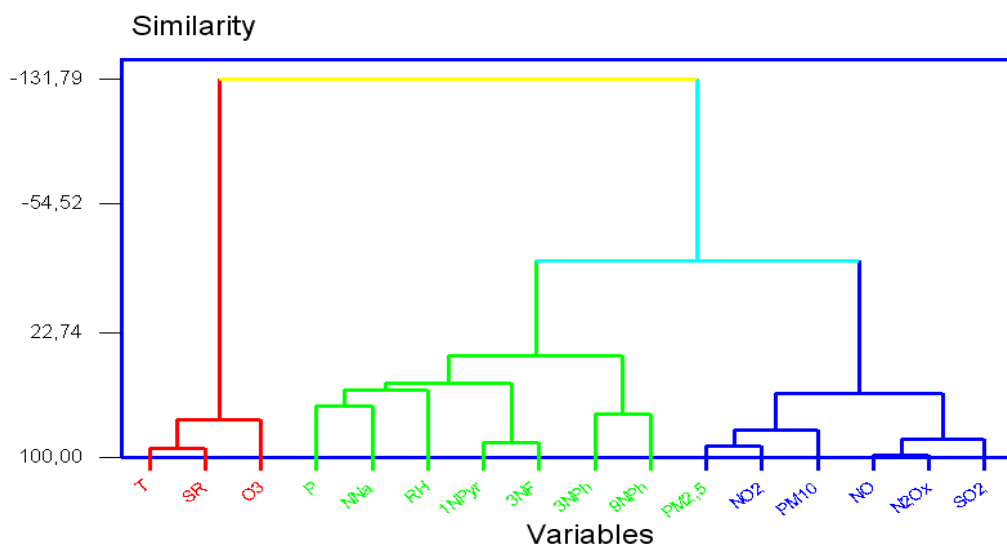


Figura IV.23. Clúster de las variables (derivados nitrados-parámetros físico-químicos)

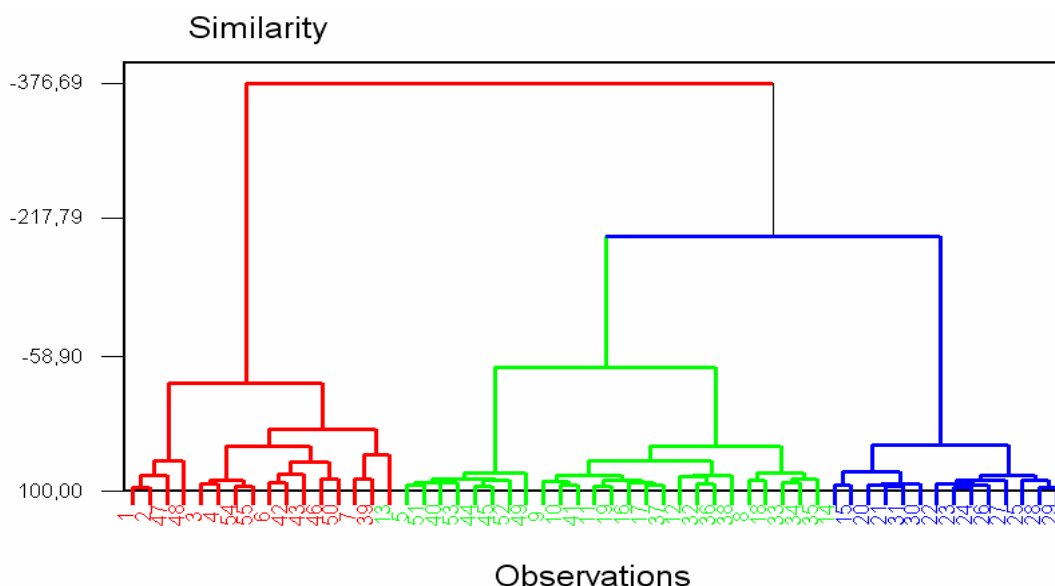


Figura IV.24. Clúster de las observaciones (objetos)

1.5 COMPORTAMIENTO DE TODOS LOS PARAMETROS EN PM₁₀

Finalmente se utiliza toda la Tabla en conjunto para comprobar si se mantienen las correlaciones antes halladas o se pueden deducir nuevas observaciones. Ahora la matriz de correlación como vemos es de 30x30, Tabla IV.10.

En la Tabla IV.11 podemos ver las cargas de los primeros siete factores y en la Figura IV.25 su representación.

Tabla IV.10. Matriz de correlación de todas las variables controladas

| | T | P | RH | SR | PM2,5 | PM10 | O3 | NO | NO ₂ | N ₂ O _x | SO ₂ | Na | Ace | F | Ph | An | Fl | Pyr | BaAn | Cry | BbFl | BkFl | BaPyr | 2-OHPH | -OHPY | NNa | 3NPh | 9NPh | 1NPyr | 3NFI |
|-------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-----------------|-------------------------------|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| T | 1,000 | -0,229 | -0,676 | 0,882 | 0,011 | 0,384 | 0,559 | -0,525 | -0,173 | -0,419 | -0,483 | -0,105 | -0,371 | -0,288 | -0,435 | -0,201 | -0,502 | -0,333 | -0,370 | -0,486 | -0,531 | -0,633 | -0,492 | -0,559 | -0,555 | -0,316 | -0,324 | -0,404 | -0,240 | -0,433 |
| P | -0,229 | 1,000 | 0,172 | -0,267 | 0,398 | 0,150 | -0,366 | 0,458 | 0,377 | 0,449 | 0,537 | 0,409 | 0,359 | 0,106 | 0,372 | -0,029 | 0,314 | 0,083 | 0,182 | 0,377 | 0,427 | 0,504 | 0,459 | 0,620 | 0,524 | 0,370 | 0,138 | -0,027 | 0,305 | 0,430 |
| RH | -0,676 | 0,172 | 1,000 | -0,782 | 0,226 | -0,193 | -0,686 | 0,528 | 0,225 | 0,441 | 0,282 | 0,139 | 0,428 | 0,331 | 0,461 | 0,316 | 0,465 | 0,220 | 0,373 | 0,438 | 0,480 | 0,584 | 0,397 | 0,418 | 0,364 | 0,265 | 0,111 | 0,190 | 0,217 | 0,297 |
| SR | 0,882 | -0,267 | -0,782 | 1,000 | -0,103 | 0,292 | 0,679 | -0,548 | -0,220 | -0,452 | -0,497 | -0,195 | -0,428 | -0,239 | -0,446 | -0,253 | -0,465 | -0,232 | -0,310 | -0,422 | -0,478 | -0,593 | -0,456 | -0,532 | -0,519 | -0,382 | -0,177 | -0,333 | -0,277 | -0,367 |
| PM2,5 | 0,011 | 0,398 | 0,226 | -0,103 | 1,000 | 0,758 | -0,510 | 0,682 | 0,854 | 0,777 | 0,549 | 0,303 | 0,267 | 0,120 | 0,483 | 0,097 | 0,426 | 0,098 | 0,113 | 0,300 | 0,349 | 0,414 | 0,191 | 0,428 | 0,492 | 0,213 | 0,049 | -0,184 | 0,159 | 0,070 |
| PM10 | 0,384 | 0,150 | -0,193 | 0,292 | 0,758 | 1,000 | -0,211 | 0,378 | 0,672 | 0,504 | 0,258 | 0,114 | 0,080 | -0,097 | 0,128 | -0,107 | 0,083 | -0,036 | -0,094 | 0,050 | 0,069 | 0,045 | -0,003 | 0,047 | 0,122 | -0,113 | -0,050 | -0,314 | 0,126 | 0,024 |
| O3 | 0,559 | -0,366 | -0,686 | 0,679 | -0,510 | -0,211 | 1,000 | -0,837 | -0,668 | -0,813 | -0,649 | -0,363 | -0,551 | -0,212 | -0,571 | -0,251 | -0,573 | -0,248 | -0,304 | -0,484 | -0,550 | -0,655 | -0,490 | -0,619 | -0,592 | -0,380 | -0,199 | -0,143 | -0,391 | -0,446 |
| NO | -0,525 | 0,458 | 0,528 | -0,548 | 0,682 | 0,378 | -0,837 | 1,000 | 0,811 | 0,977 | 0,839 | 0,459 | 0,349 | 0,228 | 0,674 | 0,179 | 0,640 | 0,215 | 0,235 | 0,480 | 0,584 | 0,692 | 0,508 | 0,745 | 0,778 | 0,339 | 0,249 | 0,050 | 0,236 | 0,357 |
| NO ₂ | -0,173 | 0,377 | 0,225 | -0,220 | 0,854 | 0,672 | -0,668 | 0,811 | 1,000 | 0,918 | 0,682 | 0,361 | 0,329 | 0,034 | 0,498 | 0,014 | 0,476 | 0,133 | 0,122 | 0,355 | 0,407 | 0,496 | 0,285 | 0,539 | 0,551 | 0,248 | 0,156 | -0,129 | 0,242 | 0,239 |
| N ₂ O _x | -0,419 | 0,449 | 0,441 | -0,452 | 0,777 | 0,504 | -0,813 | 0,977 | 0,918 | 1,000 | 0,820 | 0,444 | 0,358 | 0,167 | 0,641 | 0,127 | 0,609 | 0,195 | 0,204 | 0,456 | 0,546 | 0,651 | 0,449 | 0,704 | 0,730 | 0,321 | 0,227 | -0,014 | 0,249 | 0,330 |
| SO ₂ | -0,483 | 0,537 | 0,282 | -0,497 | 0,549 | 0,258 | -0,649 | 0,839 | 0,682 | 0,820 | 1,000 | 0,501 | 0,259 | 0,164 | 0,648 | 0,176 | 0,594 | 0,236 | 0,144 | 0,372 | 0,492 | 0,605 | 0,413 | 0,742 | 0,801 | 0,359 | 0,274 | 0,123 | 0,134 | 0,286 |
| Na | -0,105 | 0,409 | 0,139 | -0,195 | 0,303 | 0,114 | -0,363 | 0,459 | 0,361 | 0,444 | 0,501 | 1,000 | 0,241 | 0,038 | 0,492 | 0,030 | 0,319 | -0,333 | -0,130 | -0,048 | 0,053 | 0,226 | 0,006 | 0,488 | 0,397 | 0,113 | -0,032 | -0,087 | 0,146 | 0,090 |
| Ace | -0,371 | 0,359 | 0,428 | -0,428 | 0,267 | 0,080 | -0,551 | 0,349 | 0,329 | 0,358 | 0,259 | 0,241 | 1,000 | 0,229 | 0,389 | 0,169 | 0,407 | 0,248 | 0,308 | 0,392 | 0,404 | 0,528 | 0,373 | 0,512 | 0,299 | 0,217 | 0,132 | 0,144 | 0,293 | 0,283 |
| F | -0,288 | 0,106 | 0,331 | -0,239 | 0,120 | -0,097 | -0,212 | 0,228 | 0,034 | 0,167 | 0,164 | 0,038 | 0,229 | 1,000 | 0,642 | 0,583 | 0,653 | 0,462 | 0,488 | 0,307 | 0,344 | 0,336 | 0,159 | 0,321 | 0,273 | 0,137 | 0,082 | 0,337 | -0,012 | 0,026 |
| Ph | -0,435 | 0,372 | 0,461 | -0,446 | 0,483 | 0,128 | -0,571 | 0,674 | 0,498 | 0,641 | 0,648 | 0,492 | 0,389 | 0,642 | 1,000 | 0,614 | 0,933 | 0,411 | 0,472 | 0,359 | 0,464 | 0,554 | 0,243 | 0,693 | 0,654 | 0,352 | 0,328 | 0,232 | 0,226 | 0,287 |
| An | -0,201 | -0,029 | 0,316 | -0,253 | 0,097 | -0,107 | -0,251 | 0,179 | 0,014 | 0,127 | 0,176 | 0,030 | 0,169 | 0,583 | 0,614 | 1,000 | 0,664 | 0,552 | 0,589 | 0,192 | 0,228 | 0,257 | -0,039 | 0,193 | 0,202 | 0,283 | 0,153 | 0,227 | 0,040 | 0,070 |
| Fl | -0,502 | 0,314 | 0,465 | -0,465 | 0,426 | 0,083 | -0,573 | 0,640 | 0,476 | 0,609 | 0,594 | 0,319 | 0,407 | 0,653 | 0,933 | 0,664 | 1,000 | 0,589 | 0,682 | 0,556 | 0,626 | 0,660 | 0,325 | 0,640 | 0,654 | 0,306 | 0,375 | 0,326 | 0,202 | 0,321 |
| Pyr | -0,333 | 0,083 | 0,220 | -0,232 | 0,098 | -0,036 | -0,248 | 0,215 | 0,133 | 0,195 | 0,236 | -0,333 | 0,248 | 0,462 | 0,411 | 0,552 | 0,589 | 1,000 | 0,640 | 0,491 | 0,490 | 0,399 | 0,406 | 0,263 | 0,319 | 0,399 | 0,501 | 0,436 | 0,045 | 0,257 |
| BaAn | -0,370 | 0,182 | 0,373 | -0,310 | 0,113 | -0,094 | -0,304 | 0,235 | 0,122 | 0,204 | 0,144 | -0,130 | 0,308 | 0,488 | 0,472 | 0,589 | 0,682 | 0,640 | 1,000 | 0,784 | 0,772 | 0,657 | 0,453 | 0,295 | 0,346 | 0,115 | 0,249 | 0,372 | 0,022 | 0,294 |
| Cry | -0,486 | 0,377 | 0,438 | -0,422 | 0,300 | 0,050 | -0,484 | 0,480 | 0,355 | 0,456 | 0,372 | -0,048 | 0,392 | 0,307 | 0,359 | 0,192 | 0,556 | 0,491 | 0,784 | 1,000 | 0,977 | 0,875 | 0,761 | 0,451 | 0,569 | 0,197 | 0,275 | 0,390 | 0,130 | 0,427 |
| BbFl | -0,531 | 0,427 | 0,480 | -0,478 | 0,349 | 0,069 | -0,550 | 0,584 | 0,407 | 0,546 | 0,492 | 0,053 | 0,404 | 0,344 | 0,464 | 0,228 | 0,626 | 0,490 | 0,772 | 0,977 | 1,000 | 0,912 | 0,803 | 0,564 | 0,671 | 0,218 | 0,319 | 0,411 | 0,068 | 0,402 |
| BkFl | -0,633 | 0,504 | 0,584 | -0,593 | 0,414 | 0,045 | -0,655 | 0,692 | 0,496 | 0,651 | 0,605 | 0,226 | 0,528 | 0,336 | 0,554 | 0,257 | 0,660 | 0,399 | 0,657 | 0,875 | 0,912 | 1,000 | 0,738 | 0,716 | 0,730 | 0,370 | 0,249 | 0,330 | 0,145 | 0,405 |
| BaPyr | -0,492 | 0,459 | 0,397 | -0,456 | 0,191 | -0,003 | -0,490 | 0,508 | 0,285 | 0,449 | 0,413 | 0,006 | 0,373 | 0,159 | 0,243 | -0,039 | 0,325 | 0,406 | 0,453 | 0,761 | 0,803 | 0,738 | 1,000 | 0,573 | 0,616 | 0,366 | 0,441 | 0,446 | 0,142 | 0,469 |
| 2-OHPH | -0,559 | 0,620 | 0,418 | -0,532 | 0,428 | 0,047 | -0,619 | 0,745 | 0,539 | 0,704 | 0,742 | 0,488 | 0,512 | 0,321 | 0,693 | 0,193 | 0,640 | 0,263 | 0,295 | 0,451 | 0,564 | 0,716 | 0,573 | 1,000 | 0,834 | 0,500 | 0,365 | 0,227 | 0,141 | 0,357 |
| -OHPY | -0,555 | 0,524 | 0,364 | -0,519 | 0,492 | 0,122 | -0,592 | 0,778 | 0,551 | 0,730 | 0,801 | 0,397 | 0,299 | 0,273 | 0,654 | 0,202 | 0,654 | 0,319 | 0,346 | 0,569 | 0,671 | 0,730 | 0,616 | 0,834 | 1,000 | 0,459 | 0,418 | 0,301 | 0,139 | 0,373 |
| NNa | -0,316 | 0,370 | 0,265 | -0,382 | 0,213 | -0,113 | -0,380 | 0,339 | 0,248 | 0,321 | 0,359 | 0,113 | 0,217 | 0,137 | 0,352 | 0,283 | 0,306 | 0,399 | 0,115 | 0,197 | 0,218 | 0,370 | 0,366 | 0,500 | 0,459 | 1,000 | 0,342 | 0,147 | 0,368 | 0,381 |
| 3NPh | -0,324 | 0,138 | 0,111 | -0,177 | 0,049 | -0,050 | -0,199 | 0,249 | 0,156 | 0,227 | 0,274 | -0,032 | 0,132 | 0,082 | 0,328 | 0,153 | 0,375 | 0,501 | 0,249 | 0,275 | 0,319 | 0,249 | 0,441 | 0,365 | 0,418 | 0,342 | 1,000 | 0,474 | 0,223 | 0,440 |
| 9NPh | -0,404 | -0,027 | 0,190 | -0,333 | -0,184 | -0,314 | -0,143 | 0,050 | -0,129 | -0,014 | 0,123 | -0,087 | 0,144 | 0,337 | 0,232 | 0,227 | 0,326 | 0,436 | 0,372 | 0,390 | 0,411 | 0,330 | 0,446 | 0,227 | 0,301 | 0,147 | 0,474 | 1,000 | -0,011 | 0,245 |
| 1NPyr | -0,240 | 0,305 | 0,217 | -0,277 | 0,159 | 0,126 | -0,391 | 0,236 | 0,242 | 0,249 | 0,134 | 0,146 | 0,293 | -0,012 | 0,226 | 0,040 | 0,202 | 0,045 | 0,022 | 0,130 | 0,068 | 0,145 | 0,142 | 0,141 | 0,139 | 0,368 | 0,223 | -0,011 | 1,000 | 0,812 |
| 3NFI | -0,433 | 0,430 | 0,297 | -0,367 | 0,070 | 0,024 | -0,446 | 0,357 | 0,239 | 0,330 | 0,286 | 0,090 | 0,283 | 0,026 | 0,287 | 0,070 | 0,321 | 0,257 | 0,294 | 0,427 | 0,402 | 0,405 | 0,469 | 0,357 | 0,373 | 0,381 | 0,440 | 0,245 | 0,812 | 1,000 |

Tabla IV.11.- Cargas de los siete primeros factores

| Loadings | F1 | F2 | F3 | F4 | F5 | F6 | F7 |
|-------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| T | 0,6781 | -0,3518 | -0,3537 | 0,2700 | -0,2072 | 0,0210 | 0,2148 |
| P | -0,5581 | -0,2565 | 0,2350 | 0,0904 | -0,0851 | 0,1666 | 0,5470 |
| RH | -0,6267 | 0,2075 | 0,1588 | -0,3103 | 0,2816 | -0,4022 | -0,1774 |
| SR | 0,6804 | -0,2303 | -0,3517 | 0,3705 | -0,2467 | 0,1543 | 0,2069 |
| PM2,5 | -0,5491 | -0,6337 | -0,3160 | 0,1897 | -0,0418 | -0,1336 | -0,0821 |
| PM10 | -0,1503 | -0,7096 | -0,3354 | 0,4114 | -0,1908 | -0,1990 | -0,0887 |
| O3 | 0,8191 | 0,1952 | -0,1333 | 0,1430 | -0,0639 | 0,2810 | 0,1835 |
| NO | -0,8615 | -0,3902 | -0,0086 | -0,0488 | 0,1015 | 0,0120 | -0,2002 |
| NO ₂ | -0,6520 | -0,6308 | -0,1406 | 0,1737 | -0,0505 | -0,0962 | -0,1890 |
| N ₂ O _x | -0,8240 | -0,4969 | -0,0576 | 0,0311 | 0,0500 | -0,0273 | -0,2053 |
| SO ₂ | -0,7719 | -0,3532 | -0,0017 | -0,1009 | 0,0530 | 0,3173 | -0,1079 |
| Na | -0,3514 | -0,4900 | 0,0493 | -0,4538 | 0,1041 | 0,2448 | 0,3752 |
| Ace | -0,5501 | 0,0208 | 0,1045 | -0,0663 | 0,0409 | -0,3132 | 0,2863 |
| F | -0,4265 | 0,3760 | -0,5242 | -0,2575 | -0,0140 | -0,0291 | 0,1744 |
| Ph | -0,7835 | -0,0271 | -0,3856 | -0,3630 | -0,1524 | 0,0835 | 0,1012 |
| An | -0,3774 | 0,3863 | -0,5789 | -0,3591 | -0,2302 | -0,1284 | 0,0061 |
| Fl | -0,8224 | 0,1518 | -0,4222 | -0,1851 | -0,1243 | 0,0071 | 0,0625 |
| Pyr | -0,4908 | 0,5139 | -0,3273 | 0,2074 | -0,3305 | 0,0317 | -0,2108 |
| BaAn | -0,5717 | 0,5431 | -0,3438 | 0,2597 | 0,0376 | -0,2022 | 0,1956 |
| Cry | -0,7318 | 0,3040 | 0,0035 | 0,4975 | 0,1894 | -0,1382 | 0,1347 |
| BbFl | -0,8081 | 0,2540 | -0,0263 | 0,4294 | 0,2321 | -0,0349 | 0,1101 |
| BkFl | -0,8830 | 0,1284 | 0,0486 | 0,2047 | 0,2516 | -0,0429 | 0,1349 |
| BaPyr | -0,6833 | 0,2206 | 0,3243 | 0,4496 | 0,1145 | 0,1394 | 0,0223 |
| 2-OHPH | -0,8317 | -0,1306 | 0,0886 | -0,1358 | 0,0590 | 0,3255 | 0,1458 |
| 1-OHPYR | -0,8438 | -0,1088 | 0,0425 | 0,0275 | 0,0474 | 0,3726 | -0,0221 |
| NNa | -0,4884 | 0,0590 | 0,2124 | -0,1639 | -0,4148 | 0,1718 | -0,0644 |
| 3NPh | -0,4167 | 0,2621 | 0,1268 | 0,1661 | -0,4822 | 0,3867 | -0,2736 |
| 9NPh | -0,3348 | 0,6025 | 0,0586 | 0,0817 | -0,0425 | 0,3053 | -0,1340 |
| 1NPyr | -0,3207 | -0,1112 | 0,4351 | -0,1225 | -0,6320 | -0,4242 | 0,1297 |
| 3NFl | -0,5239 | 0,1046 | 0,4874 | 0,1001 | -0,5226 | -0,2040 | 0,1302 |
| Eigenvalue | 12,413 | 3,974 | 2,367 | 2,047 | 1,717 | 1,466 | 1,149 |
| % Varianza | 41,40 | 13,20 | 7,90 | 6,80 | 5,70 | 4,90 | 3,80 |

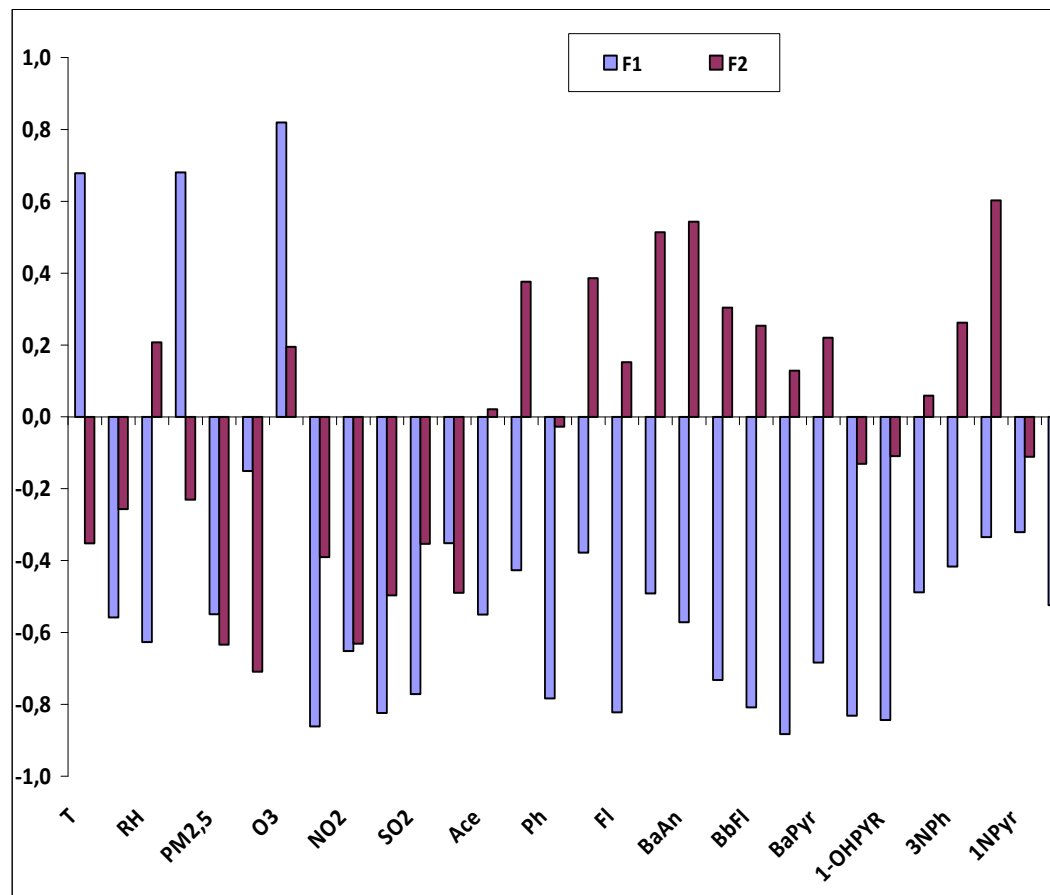


Figura IV.25.- Composición de los dos primeros factores

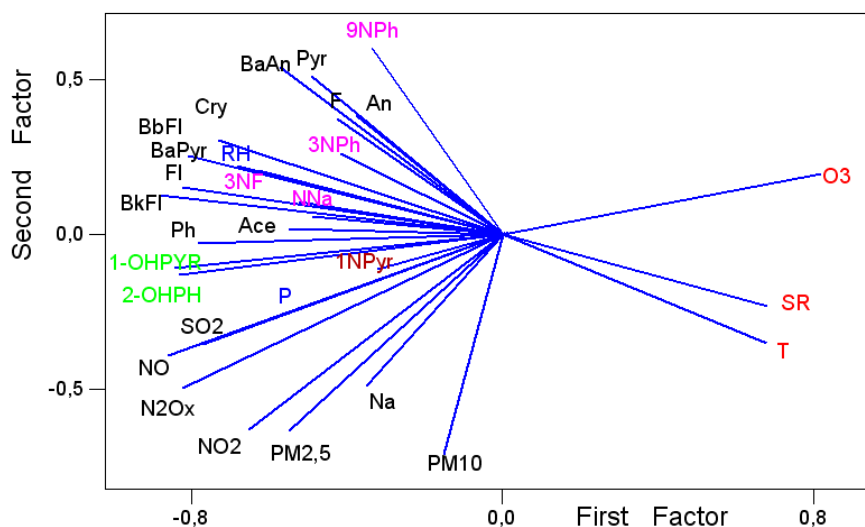


Figura IV.26. Representación de las cargas de los dos primeros factores

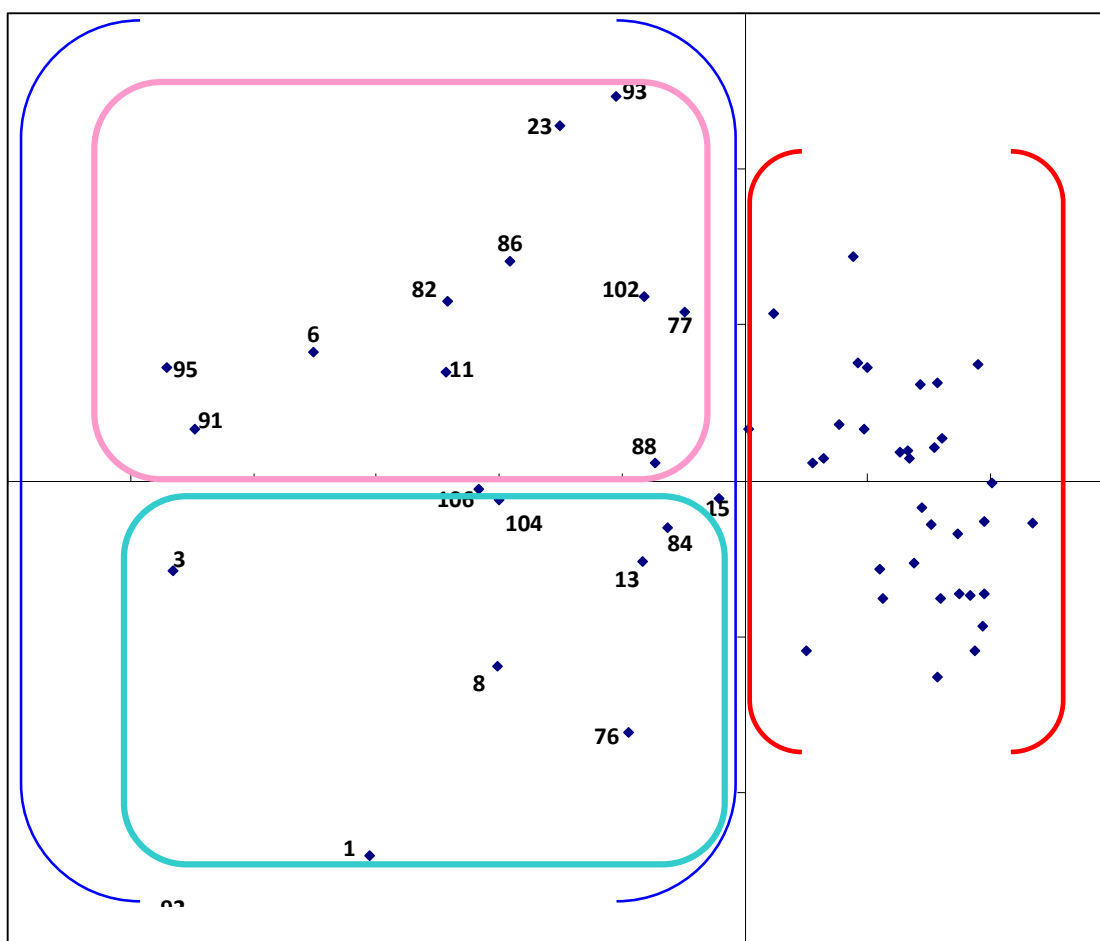


Figura IV.27. Representación de los "scores" de los dos primeros factores

La inclusión de las variables físico-químicas y meteorológicas, genera un dendrograma (Figura IV.28) donde pueden observarse agrupaciones interesantes que pueden explicar muchos de los fenómenos que ocurren en la atmósfera próxima a una

gran ciudad en relación con estos compuestos. Se observa en la parte derecha una serie de agrupamientos donde, de nuevo, se encuentran todos los nitroderivados. En la parte izquierda del gráfico aparecen los factores meteorológicos, temperatura, radiación solar y concentración de ozono. En otra agrupación podemos observar la cantidad de materia particulada junto con el NO₂, apareciendo juntos los derivados hidroxilados, que se asocian con otros contaminantes químicos, óxidos de azufre y nitrógeno. Los PAH's aparecen en distintos grupos, si bien se mantienen las agrupaciones observadas en la figura anterior.

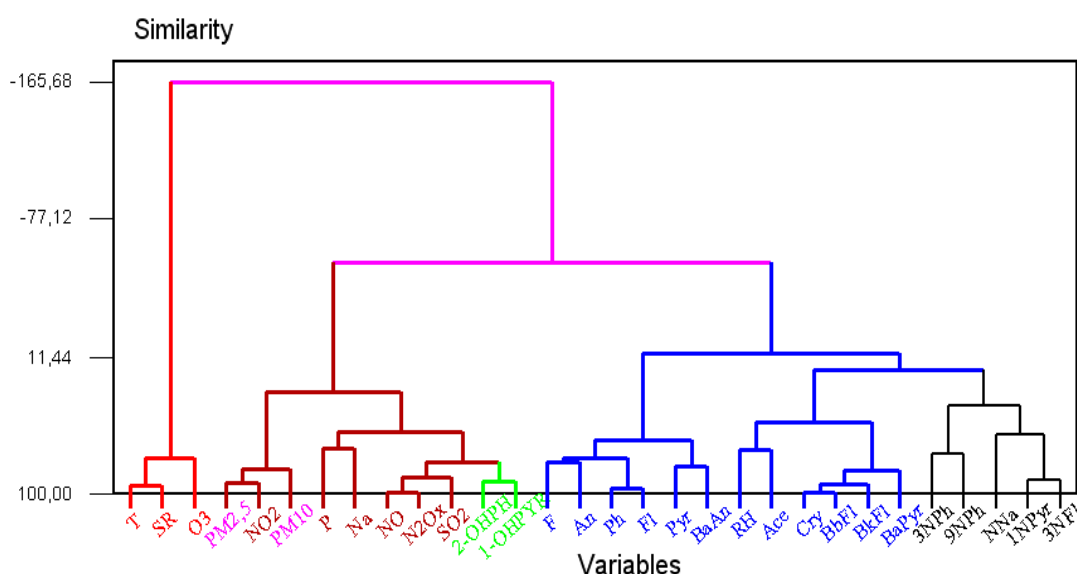


Figura IV.28. Dendrograma de los PAH's y sus derivados nitrados e hidroxilados en la materia particulada PM₁₀, junto con el resto de los parámetros analizados.

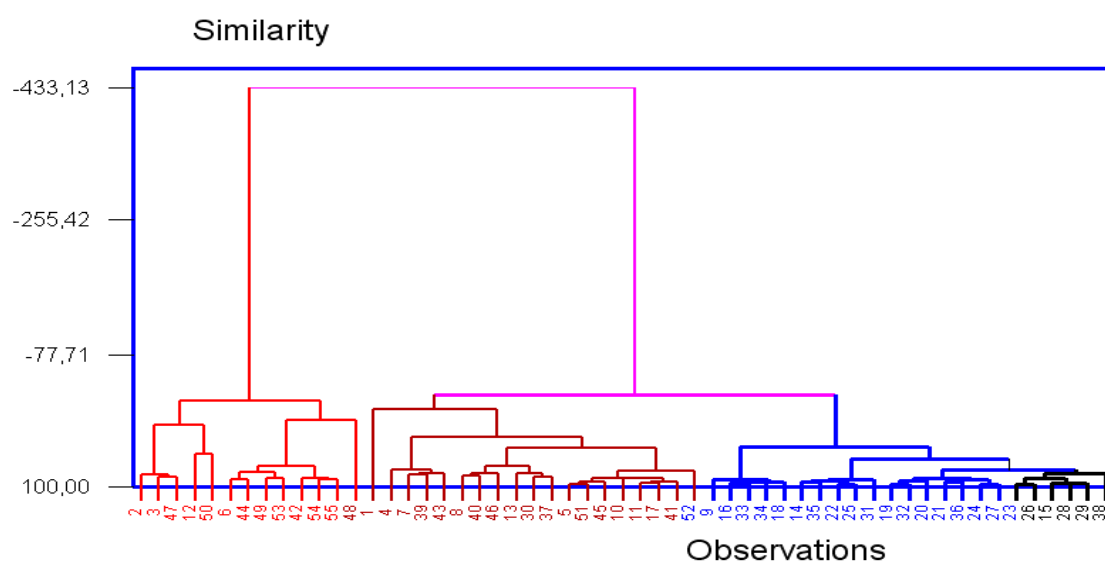


Figura IV.29. Dendrograma de los objetos (muestras)

2. MATERIA PARTICULADA PM_{2.5}. NIVELES, COMPORTAMIENTO ESTACIONAL Y RELACIÓN CON OTROS PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

En el Anexo II del Capítulo 3-Parte III se han extraído los datos correspondientes a los parámetros físico-químicos, los PAH's, los OHPAH's y los NPAH's de los filtros PM_{2.5}.

Siguiendo el mismo orden que en el caso anterior, podemos observar en la Figura IV.30 la variación de los diferentes PAH's en función de la fecha de la toma de muestra.

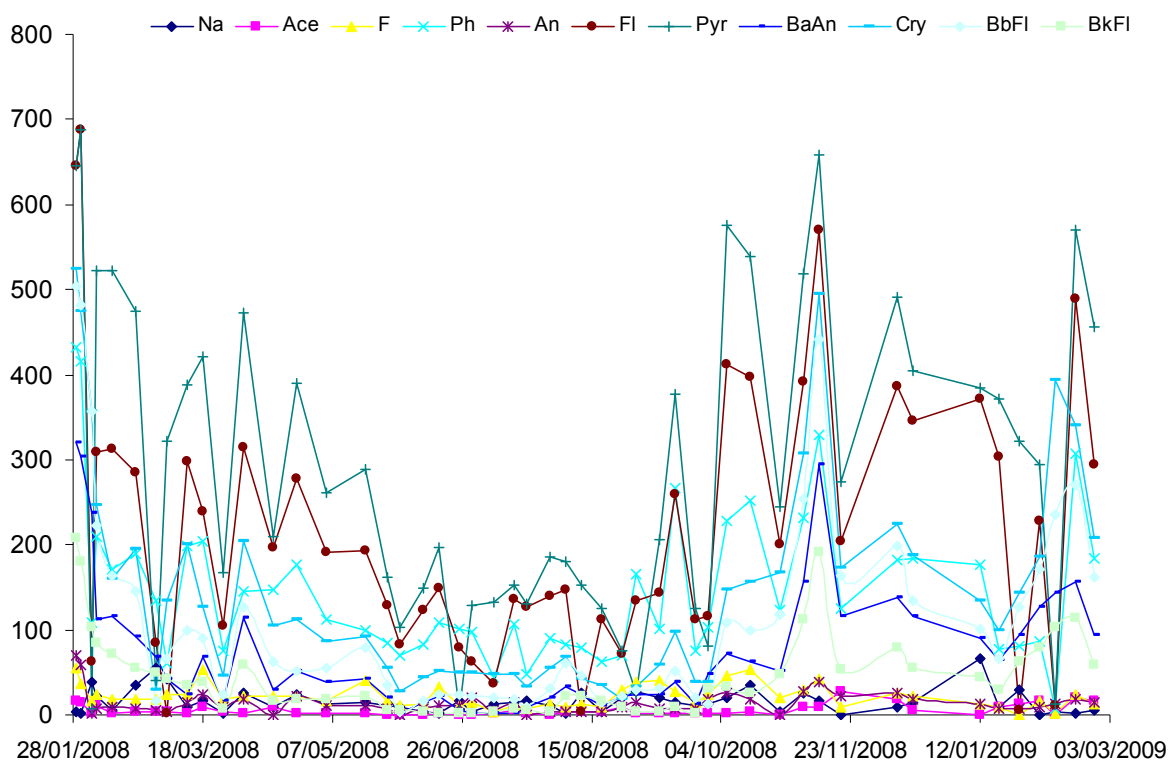


Figura IV.30. Evolución de los PAH's en función del tiempo

Por lo que se refiere a los OHPAH's, como puede verse en la Figura IV.31, su variación es paralela a la de los óxidos de nitrógeno y la de las PAH's. En cuanto a los derivados nitrados podemos ver que esta evolución no se aparta mucho de lo indicado previamente.

En consecuencia, de este estudio puede deducirse que parámetro a parámetro se puede extraer la conclusión de que hay una variación en función de la estación del año, de modo que generalmente los meses de más calor hay una disminución de las

concentraciones de todas las especies objeto de estudio, que por el contrario aumentan en los meses más fríos.

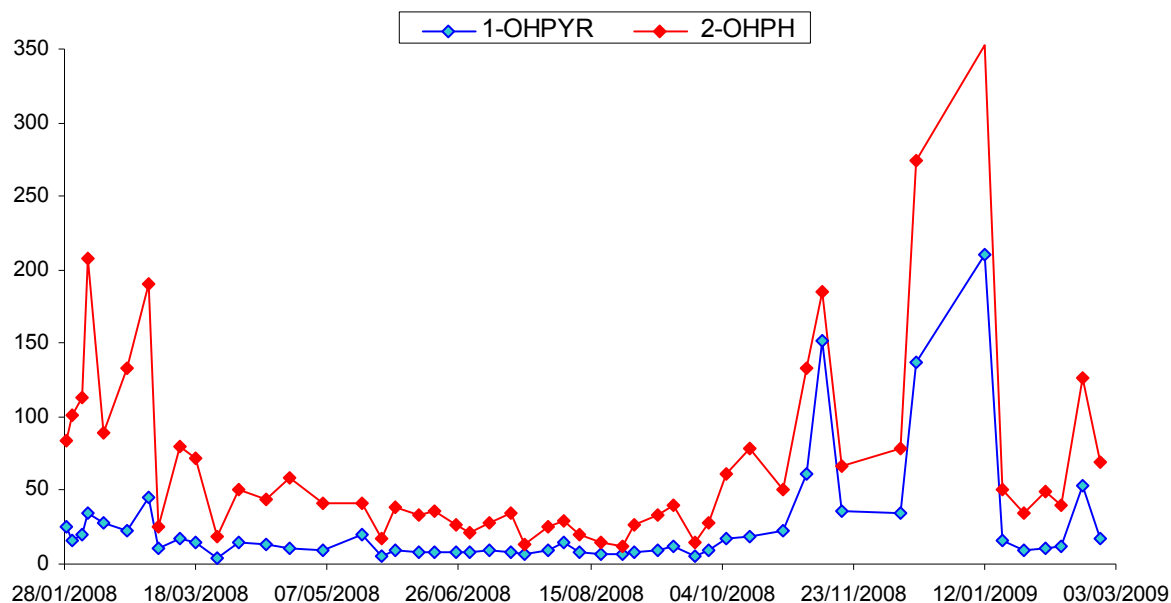


Figura IV.31. Evolución temporal de los derivados hidroxilados

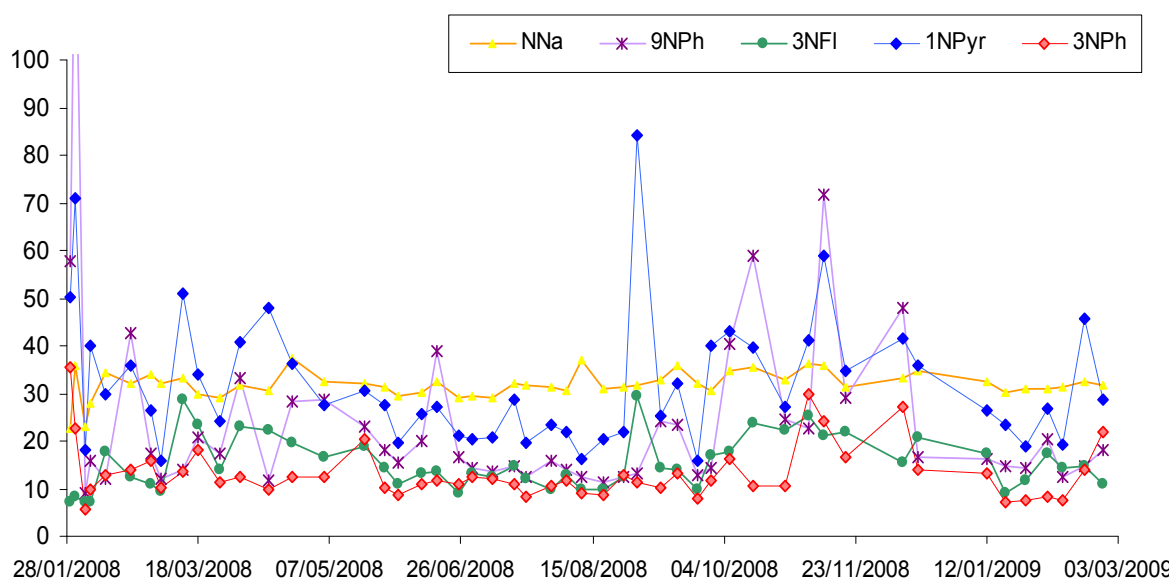


Figura IV.32. Evolución estacional de los derivados nitrados

2.1 RELACIÓN ENTRE LOS PAH's Y SUS DERIVADOS HIDROXILADOS Y NITRADOS

La matriz de datos originales consta de $n = 50$ objetos (muestras de materia particulada $PM_{2.5}$) por $m = 18$ variables (parámetros físico-químicos analizados en cada una de dichas muestras). Esta matriz X , de tamaño $n \times m$ (50 filas y 18 columnas) tiene por tanto 900 datos. Como ya se indicó, se va a utilizar el análisis multivariante para extraer las conclusiones pertinentes.

Con el fin de normalizar las variables, primera etapa consiste en su normalización a media cero y varianza unidad. La Tabla IV.12 muestra la matriz de correlación obtenida.

Tabla IV.12. Matriz de correlación de los PAH's y derivados en materia $PM_{2.5}$

| | Na | Ace | F | Ph | An | Fl | Pyr | BaAn | Cry | BbFl | BkFl | 2-OHPH | 1-OHPYR | NNa | 3NPh | 9NPh | 1NPyr | 3NFI |
|---------|---------|---------|--------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Na | 1,0000 | -0,2676 | 0,0732 | 0,0070 | -0,1598 | -0,1388 | -0,0914 | 0,0055 | -0,0764 | -0,0781 | -0,0313 | 0,5018 | 0,4100 | 0,1437 | -0,0817 | -0,0966 | -0,0483 | 0,0293 |
| Ace | -0,2676 | 1,0000 | 0,1186 | 0,4178 | 0,4488 | 0,3624 | 0,4812 | 0,5240 | 0,4777 | 0,5293 | 0,5336 | 0,1372 | 0,0885 | -0,0830 | 0,4636 | 0,3062 | 0,3034 | -0,0141 |
| F | 0,0732 | 0,1186 | 1,0000 | 0,6685 | 0,5749 | 0,5141 | 0,5559 | 0,3552 | 0,3368 | 0,3555 | 0,3291 | 0,1364 | 0,0976 | 0,1559 | 0,5503 | 0,5138 | 0,5960 | 0,3574 |
| Ph | 0,0070 | 0,4178 | 0,6685 | 1,0000 | 0,7995 | 0,8314 | 0,8800 | 0,7118 | 0,7044 | 0,7292 | 0,7073 | 0,4547 | 0,3525 | 0,1843 | 0,7040 | 0,7018 | 0,7323 | 0,1714 |
| An | -0,1598 | 0,4488 | 0,5749 | 0,7995 | 1,0000 | 0,7673 | 0,8212 | 0,7330 | 0,7010 | 0,7273 | 0,7267 | 0,2335 | 0,2326 | 0,0323 | 0,7888 | 0,7496 | 0,6143 | 0,0882 |
| Fl | -0,1388 | 0,3624 | 0,5141 | 0,8314 | 0,7673 | 1,0000 | 0,8125 | 0,6175 | 0,6241 | 0,6371 | 0,6130 | 0,4290 | 0,3963 | 0,1592 | 0,6426 | 0,6487 | 0,5894 | 0,1771 |
| Pyr | -0,0914 | 0,4812 | 0,5559 | 0,8800 | 0,8212 | 0,8125 | 1,0000 | 0,7354 | 0,7299 | 0,7567 | 0,7477 | 0,3537 | 0,2578 | 0,1337 | 0,6970 | 0,7551 | 0,5594 | 0,0183 |
| BaAn | 0,0055 | 0,5240 | 0,3552 | 0,7118 | 0,7330 | 0,6175 | 0,7354 | 1,0000 | 0,9440 | 0,9772 | 0,9719 | 0,4671 | 0,3968 | -0,0829 | 0,5899 | 0,6233 | 0,4682 | -0,0509 |
| Cry | -0,0764 | 0,4777 | 0,3368 | 0,7044 | 0,7010 | 0,6241 | 0,7299 | 0,9440 | 1,0000 | 0,9749 | 0,9558 | 0,4187 | 0,3499 | -0,0600 | 0,5619 | 0,5784 | 0,4699 | 0,0232 |
| BbFl | -0,0781 | 0,5293 | 0,3555 | 0,7292 | 0,7273 | 0,6371 | 0,7567 | 0,9772 | 0,9749 | 1,0000 | 0,9706 | 0,4137 | 0,3382 | -0,1112 | 0,5929 | 0,6231 | 0,4803 | -0,0540 |
| BkFl | -0,0313 | 0,5336 | 0,3291 | 0,7073 | 0,7267 | 0,6130 | 0,7477 | 0,9719 | 0,9558 | 0,9706 | 1,0000 | 0,4519 | 0,3860 | -0,0558 | 0,6181 | 0,5872 | 0,4621 | -0,0460 |
| 2-OHPH | 0,5018 | 0,1372 | 0,1364 | 0,4547 | 0,2335 | 0,4290 | 0,3537 | 0,4671 | 0,4187 | 0,4137 | 0,4519 | 1,0000 | 0,8827 | 0,1459 | 0,2808 | 0,1711 | 0,2528 | 0,1292 |
| 1-OHPYR | 0,4100 | 0,0885 | 0,0976 | 0,3525 | 0,2326 | 0,3963 | 0,2578 | 0,3968 | 0,3499 | 0,3382 | 0,3860 | 0,8827 | 1,0000 | 0,2305 | 0,2913 | 0,1340 | 0,2021 | 0,2339 |
| NNa | 0,1437 | -0,0830 | 0,1559 | 0,1843 | 0,0323 | 0,1592 | 0,1337 | -0,0829 | -0,0600 | -0,1112 | -0,0558 | 0,1459 | 0,2305 | 1,0000 | 0,0979 | 0,2707 | 0,2132 | 0,4083 |
| 3NPh | -0,0817 | 0,4636 | 0,5503 | 0,7040 | 0,7888 | 0,6426 | 0,6970 | 0,5899 | 0,5619 | 0,5929 | 0,6181 | 0,2808 | 0,2913 | 0,0979 | 1,0000 | 0,5396 | 0,4959 | 0,1636 |
| 9NPh | -0,0966 | 0,3062 | 0,5138 | 0,7018 | 0,7496 | 0,6487 | 0,7551 | 0,6233 | 0,5784 | 0,6231 | 0,5872 | 0,1711 | 0,1340 | 0,2707 | 0,5396 | 1,0000 | 0,5652 | 0,0039 |
| 1NPyr | -0,0483 | 0,3034 | 0,5960 | 0,7323 | 0,6143 | 0,5894 | 0,5594 | 0,4682 | 0,4699 | 0,4803 | 0,4621 | 0,2528 | 0,2021 | 0,2132 | 0,4959 | 0,5652 | 1,0000 | 0,5174 |
| 3NFI | 0,0293 | -0,0141 | 0,3574 | 0,1714 | 0,0882 | 0,1771 | 0,0183 | -0,0509 | 0,0232 | -0,0540 | -0,0460 | 0,1292 | 0,2339 | 0,4083 | 0,1636 | 0,0039 | 0,5174 | 1,0000 |

Los valores de p para cada combinación de variables (no aparecen en la tabla) nos indican que existe una elevada correlación entre muchas de ellas. Esta afirmación ha sido confirmada utilizando el test de Barlett, ya que el valor del estadístico $X^2_{cal} = -(n-1-(2p+5)/6) \ln |R|$, donde $|R|$ es el valor absoluto del determinante de la matriz de correlación, nos genera un valor 1117.8 muy superior al valor crítico, que es 88.2.

Como consecuencia, podemos generar unas nuevas variables relacionadas con las originales, pero en menor número, que podrían explicar la varianza de la tabla de datos originales.

En la Tabla IV.13 pueden observarse la composición de los tres primeros factores (aquellos cuyo valor propio es superior a la unidad). En la Figura IV.33 puede observarse gráficamente esta contribución.

Tabla IV.13.-Composición de los nuevos factores correspondientes a los PAH's y derivados en materia particulada PM_{2.5}

| Loadings | F1 | F2 | F3 | F4 |
|------------|---------|---------|---------|---------|
| Na | -0,0402 | 0,6647 | 0,3859 | 0,3911 |
| Ace | 0,5384 | -0,3515 | 0,0746 | -0,4662 |
| F | 0,5900 | 0,1880 | -0,4895 | 0,2772 |
| Ph | 0,9149 | 0,1042 | -0,1598 | 0,1184 |
| An | 0,8838 | -0,1483 | -0,1789 | 0,1105 |
| Fl | 0,8351 | 0,0792 | -0,1500 | 0,0325 |
| Pyr | 0,9011 | -0,0876 | -0,0968 | 0,1696 |
| BaAn | 0,8926 | -0,1550 | 0,3236 | -0,0326 |
| Cry | 0,8738 | -0,1713 | 0,2706 | -0,1016 |
| BbFl | 0,8964 | -0,2205 | 0,2839 | -0,0533 |
| BkFl | 0,8899 | -0,1691 | 0,3149 | -0,0727 |
| 2-OHPH | 0,4885 | 0,6187 | 0,5261 | -0,0568 |
| 1-OHPYR | 0,4288 | 0,6617 | 0,4579 | -0,1701 |
| NNa | 0,1089 | 0,5625 | -0,3874 | -0,0186 |
| 3NPh | 0,7757 | -0,0183 | -0,1651 | -0,0059 |
| 9NPh | 0,7618 | -0,0840 | -0,2493 | 0,3209 |
| 1NPyr | 0,6873 | 0,2034 | -0,4335 | -0,1642 |
| 3NFI | 0,1469 | 0,5512 | -0,5059 | -0,5219 |
| Eigenvalue | 9,0333 | 2,2676 | 2,0111 | 0,9576 |
| % Variance | 50,2 | 12,6 | 11,2 | 5,3 |

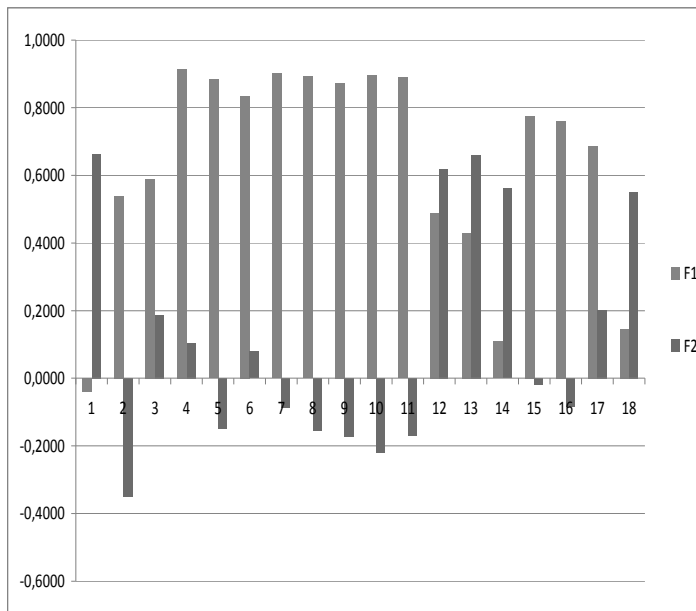


Figura IV.33.- Composición de los nuevos factores correspondientes a PAH's y derivados en materia particulada PM_{2.5}

Al representar el Factor 2 frente al factor 1 se observa los componentes predominantes en cada cuadrante y zona del gráfico (Figura IV.34). Finalmente, al representar los "scores" de los dos primeros factores (Fig. IV.35), se observa cómo se agrupan los objetos, es decir las distintas muestras en cada zona del gráfico, pudiendo relacionar esta agrupación con el predominio de cada componente en dicha zona.

Puede observarse que en la parte derecha del diagrama, en la que predominan los PAH's, aparecen la mayor parte de las muestras correspondientes a los meses de Noviembre-Diciembre-Enero y Febrero. Pueden asignarse también en este caso, al eje 1 dos componentes, una debida a los PAH's y otra claramente estacional.

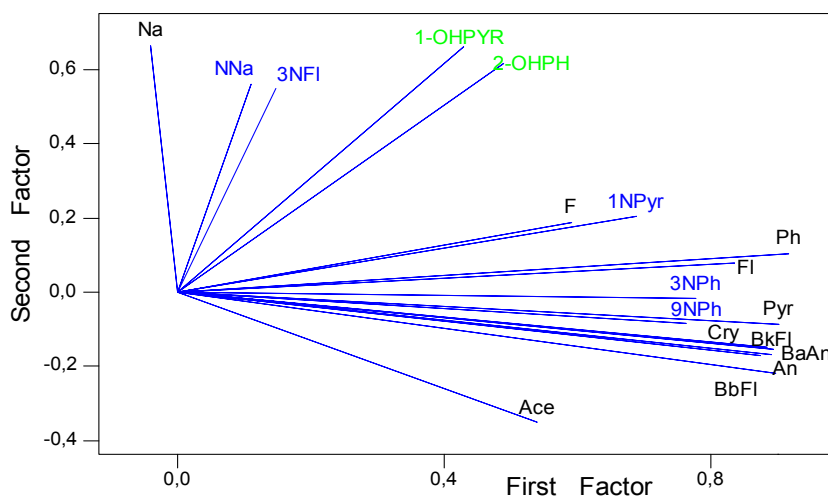


Figura IV.34. Representación de los dos primeros factores: F2 frente a F1.

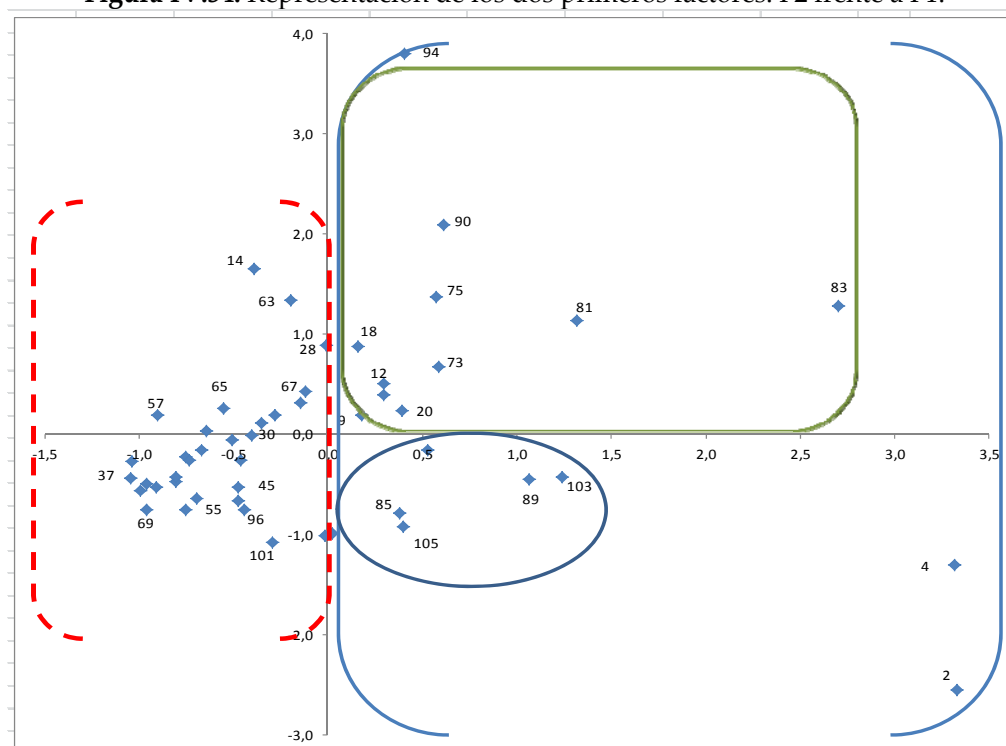


Figura IV.35. Representación de los “scores” de los dos primeros factores correspondientes a los PAH’s y derivados en materia particulada PM_{2.5}

Si en lugar del análisis en factores se utiliza toda la información disponible, mediante un análisis clúster, se observa en la Figura IV.36 el gráfico obtenido para las variables. Se ve que las agrupaciones coinciden con las que se observaban en el gráfico de los “loadings”. En la parte derecha aparece una rama en la que se encuentran agrupados el Na, los OH-PAH’s y dos nitroderivados, NNa y 3NFI. En los otros clúster también se observan las mismas similitudes.

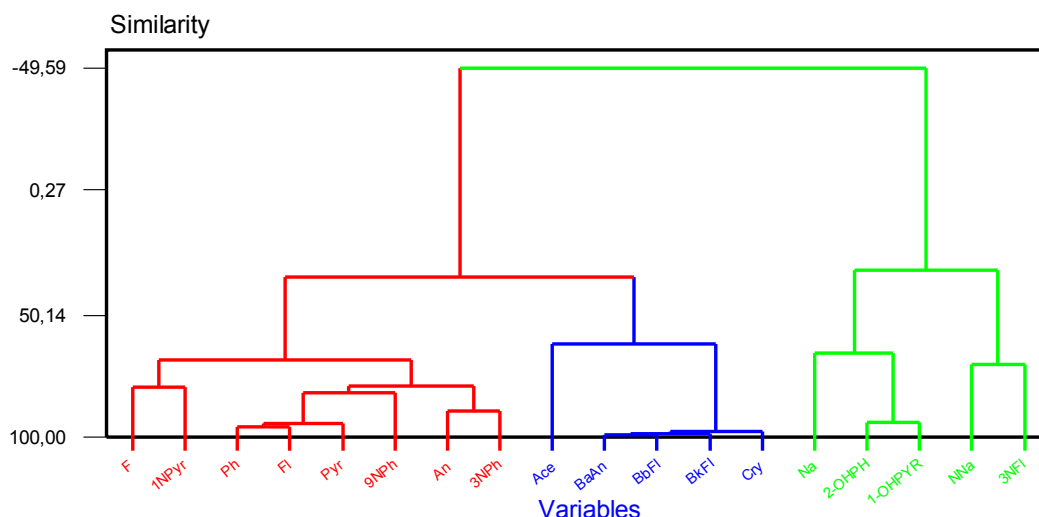


Figura IV.36. Dendrograma de los PAH's y sus derivados nitrados e hidroxilados en la materia particulada PM_{2.5}

El clúster de los objetos, Figura IV.37, muestra también una serie de agrupaciones de las que puede deducirse una variación estacional clara, apareciendo en el clúster de la izquierda las muestras de marzo a agosto y en el de la derecha el resto, correspondientes a los meses más fríos.

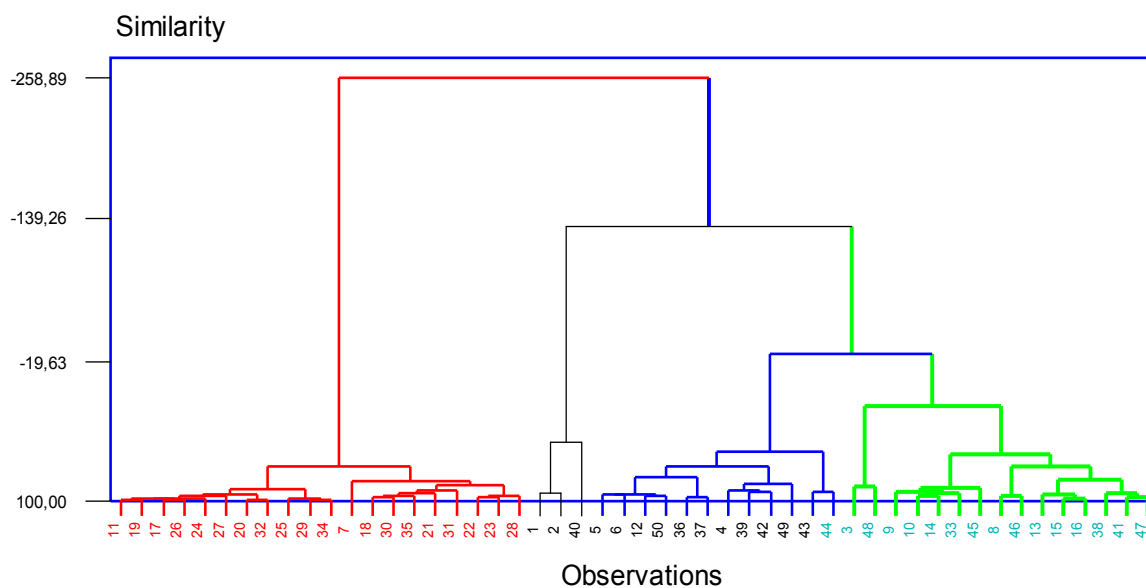


Figura IV.37. Dendrograma de los objetos en la materia particulada PM_{2.5}

2.2 COMPORTAMIENTO DE LOS PAH's EN RELACIÓN CON LOS PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS EN PM_{2.5}

Para el caso que nos ocupa en este apartado podemos ver en la Tabla IV.14 la matriz de correlación.

Tabla IV.14. Matriz de correlación entre los PAH's y los diferentes parámetros físico-químicos

| | T | P | RH | SR | PM25 | PM10 | O3 | NO | NO ₂ | N ₂ O _x | SO ₂ | Na | Ace | F | Ph | An | Fl | Pyr | BaAn | Cry | BbFl | BkFl | BaPyr |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------------|-------------------------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| T | 1,00 | 0,04 | -0,64 | 0,85 | 0,04 | 0,23 | 0,57 | -0,54 | -0,26 | -0,48 | -0,51 | -0,14 | -0,52 | -0,13 | -0,38 | -0,33 | -0,46 | -0,47 | -0,64 | -0,61 | -0,59 | -0,62 | -0,67 |
| P | 0,04 | 1,00 | -0,22 | 0,06 | 0,36 | 0,32 | -0,18 | 0,29 | 0,27 | 0,25 | 0,17 | 0,29 | -0,16 | 0,11 | 0,21 | 0,04 | 0,20 | 0,05 | 0,04 | 0,11 | 0,05 | 0,06 | -0,04 |
| RH | -0,64 | -0,22 | 1,00 | -0,64 | 0,06 | -0,09 | -0,58 | 0,43 | 0,13 | 0,36 | 0,37 | 0,21 | 0,31 | 0,06 | 0,22 | 0,15 | 0,28 | 0,25 | 0,47 | 0,41 | 0,43 | 0,46 | 0,41 |
| SR | 0,85 | 0,06 | -0,64 | 1,00 | -0,04 | 0,16 | 0,56 | -0,47 | -0,23 | -0,43 | -0,47 | -0,06 | -0,42 | -0,12 | -0,31 | -0,29 | -0,44 | -0,38 | -0,60 | -0,59 | -0,56 | -0,58 | -0,57 |
| PM25 | 0,04 | 0,36 | 0,06 | -0,04 | 1,00 | 0,85 | -0,52 | 0,69 | 0,76 | 0,73 | 0,64 | 0,07 | 0,07 | 0,34 | 0,59 | 0,41 | 0,56 | 0,44 | 0,32 | 0,31 | 0,33 | 0,32 | 0,22 |
| PM10 | 0,23 | 0,32 | -0,09 | 0,16 | 0,85 | 1,00 | -0,38 | 0,56 | 0,65 | 0,60 | 0,50 | 0,16 | -0,07 | 0,35 | 0,44 | 0,31 | 0,41 | 0,36 | 0,12 | 0,13 | 0,16 | 0,11 | 0,14 |
| O3 | 0,57 | -0,18 | -0,58 | 0,56 | -0,52 | -0,38 | 1,00 | -0,80 | -0,71 | -0,80 | -0,69 | -0,26 | -0,31 | -0,43 | -0,65 | -0,39 | -0,67 | -0,60 | -0,56 | -0,54 | -0,54 | -0,55 | -0,48 |
| NO | -0,54 | 0,29 | 0,43 | -0,47 | 0,69 | 0,56 | -0,80 | 1,00 | 0,85 | 0,98 | 0,89 | 0,26 | 0,23 | 0,36 | 0,68 | 0,54 | 0,74 | 0,65 | 0,61 | 0,59 | 0,59 | 0,60 | 0,65 |
| NO ₂ | -0,26 | 0,27 | 0,13 | -0,23 | 0,76 | 0,65 | -0,71 | 0,85 | 1,00 | 0,93 | 0,82 | 0,12 | 0,14 | 0,31 | 0,67 | 0,48 | 0,68 | 0,58 | 0,45 | 0,44 | 0,46 | 0,43 | 0,48 |
| N ₂ O _x | -0,48 | 0,25 | 0,36 | -0,43 | 0,73 | 0,60 | -0,80 | 0,98 | 0,93 | 1,00 | 0,91 | 0,22 | 0,22 | 0,34 | 0,70 | 0,53 | 0,74 | 0,65 | 0,59 | 0,56 | 0,58 | 0,57 | 0,63 |
| SO ₂ | -0,51 | 0,17 | 0,37 | -0,47 | 0,64 | 0,50 | -0,69 | 0,89 | 0,82 | 0,91 | 1,00 | 0,16 | 0,35 | 0,17 | 0,61 | 0,49 | 0,68 | 0,62 | 0,58 | 0,54 | 0,56 | 0,59 | 0,72 |
| Na | -0,14 | 0,29 | 0,21 | -0,06 | 0,07 | 0,16 | -0,26 | 0,26 | 0,12 | 0,22 | 0,16 | 1,00 | -0,27 | 0,07 | 0,01 | -0,16 | -0,09 | -0,09 | 0,01 | -0,08 | -0,08 | -0,03 | 0,08 |
| Ace | -0,52 | -0,16 | 0,31 | -0,42 | 0,07 | -0,07 | -0,31 | 0,23 | 0,14 | 0,22 | 0,35 | -0,27 | 1,00 | 0,12 | 0,42 | 0,45 | 0,44 | 0,48 | 0,52 | 0,48 | 0,53 | 0,53 | 0,50 |
| F | -0,13 | 0,11 | 0,06 | -0,12 | 0,34 | 0,35 | -0,43 | 0,36 | 0,31 | 0,34 | 0,17 | 0,07 | 0,12 | 1,00 | 0,67 | 0,57 | 0,58 | 0,56 | 0,36 | 0,34 | 0,36 | 0,33 | 0,16 |
| Ph | -0,38 | 0,21 | 0,22 | -0,31 | 0,59 | 0,44 | -0,65 | 0,68 | 0,67 | 0,70 | 0,61 | 0,01 | 0,42 | 0,67 | 1,00 | 0,80 | 0,91 | 0,88 | 0,71 | 0,70 | 0,73 | 0,71 | 0,54 |
| An | -0,33 | 0,04 | 0,15 | -0,29 | 0,41 | 0,31 | -0,39 | 0,54 | 0,48 | 0,53 | 0,49 | -0,16 | 0,45 | 0,57 | 0,80 | 1,00 | 0,77 | 0,82 | 0,73 | 0,70 | 0,73 | 0,73 | 0,60 |
| Fl | -0,46 | 0,20 | 0,28 | -0,44 | 0,56 | 0,41 | -0,67 | 0,74 | 0,68 | 0,74 | 0,68 | -0,09 | 0,44 | 0,58 | 0,91 | 0,77 | 1,00 | 0,90 | 0,72 | 0,71 | 0,72 | 0,71 | 0,60 |
| Pyr | -0,47 | 0,05 | 0,25 | -0,38 | 0,44 | 0,36 | -0,60 | 0,65 | 0,58 | 0,65 | 0,62 | -0,09 | 0,48 | 0,56 | 0,88 | 0,82 | 0,90 | 1,00 | 0,74 | 0,73 | 0,76 | 0,75 | 0,64 |
| BaAn | -0,64 | 0,04 | 0,47 | -0,60 | 0,32 | 0,12 | -0,56 | 0,61 | 0,45 | 0,59 | 0,58 | 0,01 | 0,52 | 0,36 | 0,71 | 0,73 | 0,72 | 0,74 | 1,00 | 0,94 | 0,98 | 0,97 | 0,78 |
| Cry | -0,61 | 0,11 | 0,41 | -0,59 | 0,31 | 0,13 | -0,54 | 0,59 | 0,44 | 0,56 | 0,54 | -0,08 | 0,48 | 0,34 | 0,70 | 0,70 | 0,71 | 0,73 | 0,94 | 1,00 | 0,97 | 0,96 | 0,75 |
| BbFl | -0,59 | 0,05 | 0,43 | -0,56 | 0,33 | 0,16 | -0,54 | 0,59 | 0,46 | 0,58 | 0,56 | -0,08 | 0,53 | 0,36 | 0,73 | 0,73 | 0,72 | 0,76 | 0,98 | 0,97 | 1,00 | 0,97 | 0,75 |
| BkFl | -0,62 | 0,06 | 0,46 | -0,58 | 0,32 | 0,11 | -0,55 | 0,60 | 0,43 | 0,57 | 0,59 | -0,03 | 0,53 | 0,33 | 0,71 | 0,73 | 0,71 | 0,75 | 0,97 | 0,96 | 0,97 | 1,00 | 0,78 |
| BaPyr | -0,67 | -0,04 | 0,41 | -0,57 | 0,22 | 0,14 | -0,48 | 0,65 | 0,48 | 0,63 | 0,72 | 0,08 | 0,50 | 0,16 | 0,54 | 0,60 | 0,60 | 0,64 | 0,78 | 0,75 | 0,75 | 0,78 | 1,00 |

Es evidente que existe una correlación elevada entre muchos de los factores que aparecen en la Tabla. El test de esfericidad de Bartlett confirma esta posibilidad. En la Tabla IV.15 puede observarse la composición de los factores con valores propios superiores a la unidad, y la varianza que explica cada uno de ellos., y en la Figura IV.38 la representación de la composición de los dos primeros factores.

Puede verse cómo al primer factor contribuyen positivamente temperatura, radiación solar y O₃, mientras lo hacen negativamente la presión atmosférica, la humedad relativa, la materia particulada (PM), los contaminantes químicos y los PAH's, exactamente como ocurría en el caso de los PM₁₀. Sin embargo la contribución al segundo factor es ligeramente diferente, pues si bien contribuyen positivamente la materia particulada y los contaminantes químicos, también lo hacen P y T, mientras los PAH's contribuyen negativamente.

Tabla IV.15.-Composición de los cinco primeros factores

| Loadings | F1 | F2 | F3 | F4 | F5 |
|-------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| T | 0,646 | 0,539 | -0,385 | -0,074 | 0,054 |
| P | -0,160 | 0,486 | 0,100 | 0,406 | 0,556 |
| RH | -0,471 | -0,417 | 0,505 | 0,039 | -0,314 |
| SR | 0,601 | 0,502 | -0,384 | -0,030 | 0,082 |
| PM25 | -0,583 | 0,680 | -0,019 | -0,186 | 0,007 |
| PM10 | -0,410 | 0,791 | -0,052 | -0,138 | -0,036 |
| O3 | 0,789 | -0,134 | -0,348 | -0,094 | 0,272 |
| NO | -0,870 | 0,299 | 0,306 | -0,064 | -0,006 |
| NO ₂ | -0,745 | 0,512 | 0,138 | -0,226 | 0,003 |
| N ₂ O _x | -0,863 | 0,358 | 0,270 | -0,145 | -0,023 |
| SO ₂ | -0,822 | 0,213 | 0,287 | -0,313 | 0,068 |
| Na | -0,070 | 0,238 | 0,619 | 0,546 | 0,079 |
| Ace | -0,504 | -0,449 | -0,197 | -0,276 | -0,079 |
| F | -0,483 | 0,227 | -0,375 | 0,516 | -0,456 |
| Ph | -0,866 | 0,169 | -0,305 | 0,165 | -0,122 |
| An | -0,770 | -0,025 | -0,481 | 0,062 | -0,027 |
| Fl | -0,891 | 0,113 | -0,233 | 0,044 | -0,117 |
| Pyr | -0,862 | -0,001 | -0,323 | 0,035 | -0,127 |
| BaAn | -0,876 | -0,322 | -0,120 | 0,091 | 0,192 |
| Cry | -0,853 | -0,303 | -0,165 | 0,090 | 0,257 |
| BbFl | -0,871 | -0,300 | -0,189 | 0,054 | 0,209 |
| BkFl | -0,869 | -0,326 | -0,141 | 0,068 | 0,226 |
| BaPyr | -0,788 | -0,282 | 0,096 | -0,156 | 0,209 |
| Eigenvalue | 11,888 | 3,407 | 2,105 | 1,132 | 1,005 |
| % Var | 51,7 | 14,8 | 9,2 | 4,9 | 4,4 |

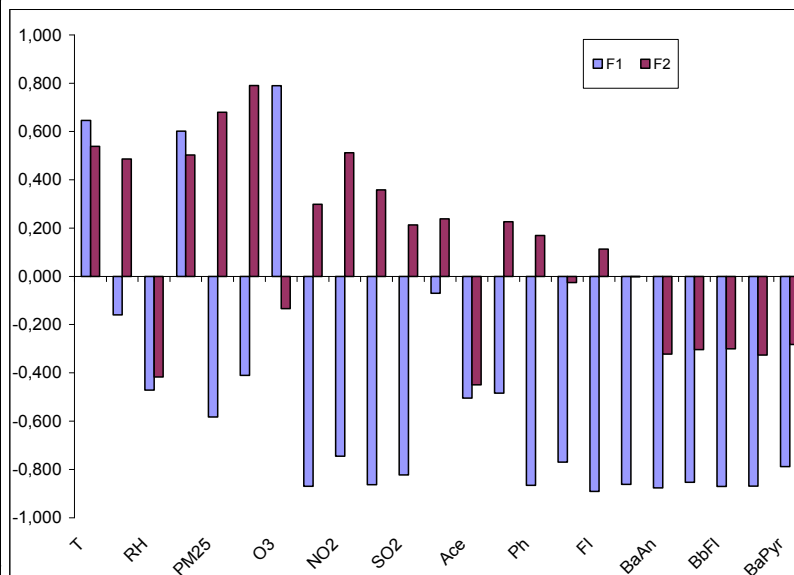


Figura IV.38.- Representación de la composición de los dos primeros factores

Efectivamente, en la Figura IV.39, correspondiente a la representación del factor 2 frente al 1, puede observarse cómo en la parte de la derecha predominan factores físico-químicos (T, SR y O₃), mientras que P y RH aparecen en la zona izquierda, junto con el resto de los parámetros de la contaminación química y los PAH's.

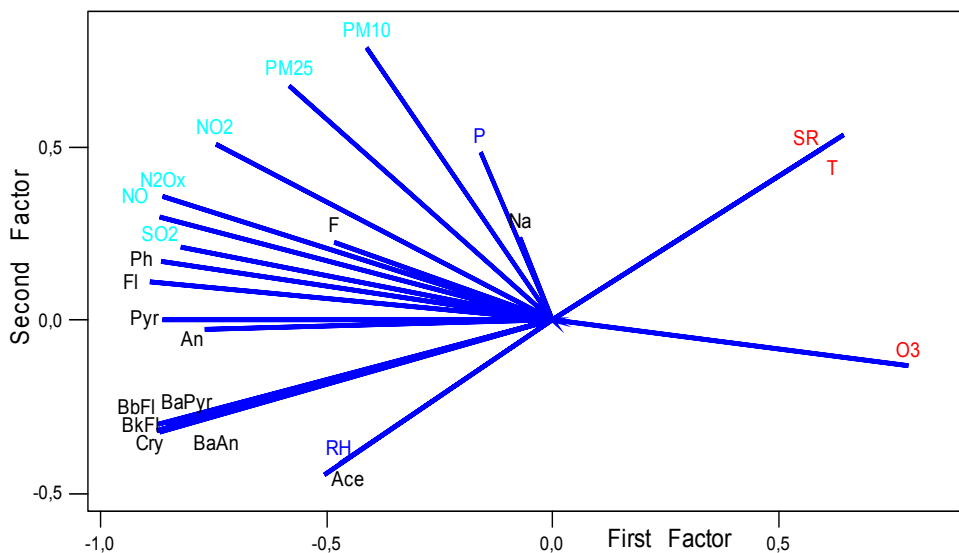


Figura IV.39. Representación de los dos primeros factores

Como consecuencia de todo ello, al representar los "scores" de los dos primeros factores se observa el agrupamiento de las muestras en función de su "contaminación" por los PAH's, los demás componentes analizados. (Figura IV.40 y Tabla IV.16).

Tabla IV.16.- Representación de los "scores" de los dos primeros factores

| Date | Sample | F1 | F2 | F3 | F4 | F5 |
|------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 29/01/2008 | 2 | -3,162 | -0,331 | -2,325 | -0,272 | -0,229 |
| 31/01/2008 | 4 | -2,938 | 0,299 | -1,895 | -0,933 | 0,291 |
| 04/02/2008 | 5 | -0,226 | -1,724 | 1,243 | 1,602 | 1,587 |
| 06/02/2008 | 7 | -0,937 | 0,362 | 0,831 | 0,510 | 0,884 |
| 12/02/2008 | 9 | -0,167 | -0,539 | -0,084 | 0,350 | 0,801 |
| 21/02/2008 | 12 | -0,306 | -0,150 | 0,957 | 1,324 | 0,467 |
| 29/02/2008 | 14 | 0,054 | 0,550 | 2,125 | 1,479 | 0,440 |
| 04/03/2008 | 16 | 0,676 | -0,619 | 0,439 | 1,883 | 1,110 |
| 12/03/2008 | 18 | 0,006 | -0,011 | -0,242 | 0,616 | -0,111 |
| 18/03/2008 | 20 | 0,171 | -1,005 | -1,205 | 1,582 | -1,919 |
| 26/03/2008 | 22 | 0,850 | -0,848 | -0,207 | -0,187 | -0,478 |
| 03/04/2008 | 24 | 0,248 | -0,372 | -1,083 | 1,532 | 1,638 |
| 14/04/2008 | 25 | 0,465 | 0,114 | -0,255 | -0,060 | 0,094 |
| 23/04/2008 | 28 | 0,150 | 0,416 | -0,096 | 1,039 | -0,493 |
| 05/05/2008 | 30 | 0,601 | 0,438 | -0,560 | 0,033 | 0,183 |
| 20/05/2008 | 33 | 0,389 | -0,002 | -0,339 | 0,742 | -1,309 |
| 28/05/2008 | 35 | 0,619 | -0,382 | 0,533 | -0,376 | -1,181 |
| 02/06/2008 | 37 | 0,807 | -0,128 | 0,762 | -0,396 | -0,666 |
| 11/06/2008 | 39 | 0,927 | -0,213 | -0,152 | -0,159 | 0,040 |
| 17/06/2008 | 41 | 0,773 | -0,335 | -0,661 | 0,357 | -1,173 |
| 25/06/2008 | 43 | 0,914 | 0,992 | -0,428 | -0,642 | 0,875 |
| 30/06/2008 | 45 | 1,000 | 0,761 | -1,273 | -0,853 | 0,963 |
| 08/07/2008 | 47 | 0,971 | 0,608 | -0,175 | -0,955 | 1,017 |
| 16/07/2008 | 49 | 0,813 | 0,329 | -0,426 | -0,071 | 0,727 |
| 21/07/2008 | 51 | 1,117 | 0,757 | -0,536 | -0,702 | 1,155 |
| 30/07/2008 | 53 | 0,689 | 1,233 | -0,382 | -0,977 | 0,399 |
| 05/08/2008 | 55 | 0,665 | 1,181 | -0,803 | -1,578 | 0,570 |
| 11/08/2008 | 57 | 1,018 | 0,299 | -0,118 | -0,283 | -0,362 |
| 19/08/2008 | 59 | 0,924 | 0,484 | -0,505 | -1,231 | 0,487 |
| 27/08/2008 | 61 | 0,870 | 0,339 | -0,428 | 0,423 | -0,135 |
| 01/09/2008 | 63 | 0,608 | 0,816 | -0,324 | 1,164 | -0,558 |
| 10/09/2008 | 65 | 0,269 | 1,151 | 0,364 | 0,480 | -1,597 |
| 16/09/2008 | 67 | 0,220 | 0,791 | -0,681 | 0,113 | -0,820 |
| 24/09/2008 | 69 | 0,993 | -0,339 | -0,228 | -0,122 | 0,099 |
| 29/09/2008 | 71 | 0,606 | 0,037 | -0,082 | 0,500 | 0,130 |
| 06/10/2008 | 73 | -0,751 | 1,649 | -0,295 | 0,588 | -1,003 |
| 15/10/2008 | 75 | -0,778 | 1,970 | 0,163 | 1,422 | -1,864 |
| 27/10/2008 | 79 | -0,194 | 0,467 | 0,980 | -0,790 | -0,517 |
| 05/11/2008 | 81 | -0,820 | -0,828 | -0,161 | 1,258 | -0,457 |
| 11/11/2008 | 83 | -2,270 | -0,112 | -0,449 | 1,546 | 0,969 |
| 19/11/2008 | 85 | -0,269 | -1,405 | -0,094 | -1,090 | 0,662 |
| 11/12/2008 | 89 | -0,645 | -1,409 | -0,519 | -0,047 | -0,063 |
| 17/12/2008 | 90 | -1,393 | 1,202 | 1,716 | -1,867 | -0,663 |
| 12/01/2009 | 94 | -1,577 | 1,824 | 3,807 | -0,486 | 0,952 |
| 19/01/2009 | 96 | 0,083 | -1,679 | 1,261 | -0,513 | -1,453 |
| 27/01/2009 | 98 | 0,177 | -2,132 | 1,446 | -1,130 | -1,437 |
| 04/02/2009 | 100 | -0,211 | -2,546 | 0,304 | -1,878 | -1,544 |
| 10/02/2009 | 101 | 0,121 | -1,823 | 0,416 | -0,249 | 2,818 |
| 18/02/2009 | 103 | -1,492 | -0,033 | -0,526 | -1,362 | 0,444 |
| 25/02/2009 | 105 | -0,657 | -0,101 | 0,189 | -1,333 | 0,232 |

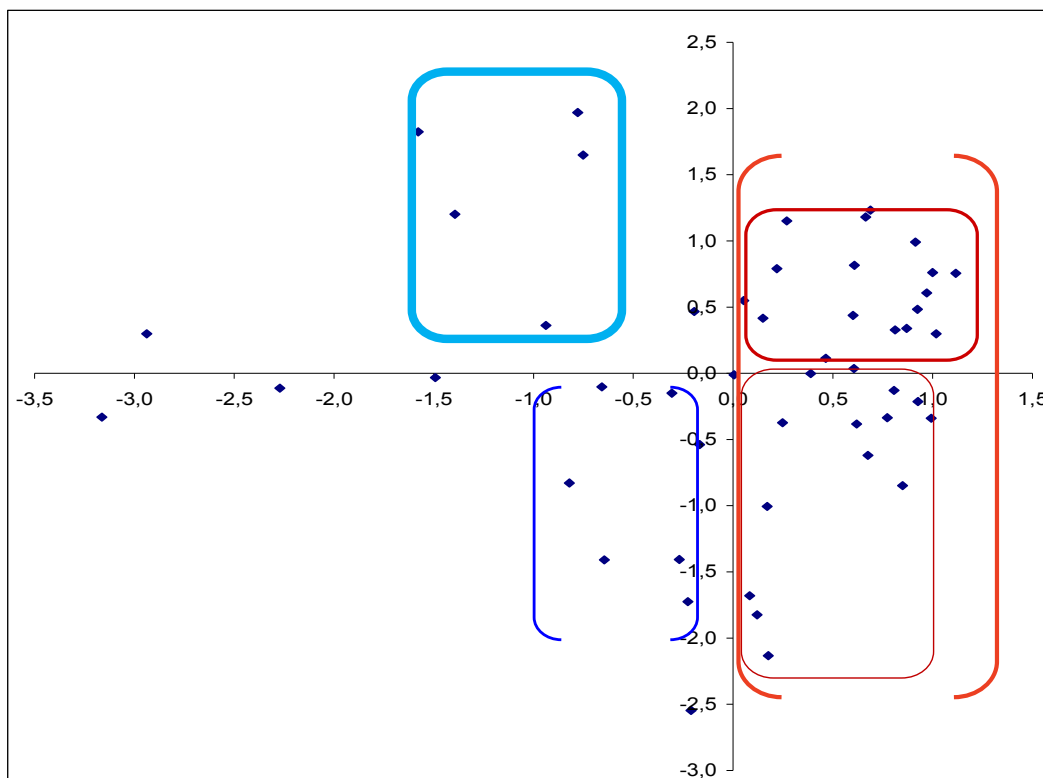


Figura IV.40.- Representación de los "scores" de los dos primeros factores

2.3 COMPORTAMIENTO DE LOS OHPAH's EN RELACIÓN CON LOS PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS EN PM_{2.5}

Utilizando los valores de los parámetros meteorológicos y las concentraciones de los derivados hidroxilados en la materia particulada **PM_{2.5}**, se han repetido los análisis estadísticos siguiendo la pauta marcada en el párrafo anterior.

La matriz de covarianza de las 13 variables incluidas ahora en el estudio coincide con la matriz de correlación (Tabla IV.17), utilizando los datos normalizados.

Tabla IV.17. Matriz de correlación de las 13 variables físico-químicas

| | T | P | RH | SR | PM25 | PM10 | O3 | NO | NO ₂ | N ₂ O _x | SO ₂ | 2-OHPH | 1-OHPYR |
|-------------------------------|---------------|--------------|---------------|---------------|---------------|--------------|---------------|---------------|-----------------|-------------------------------|-----------------|---------------|---------------|
| T | 1,000 | 0,045 | -0,642 | 0,855 | 0,042 | 0,233 | 0,568 | -0,544 | -0,260 | -0,481 | -0,511 | -0,584 | -0,475 |
| P | 0,045 | 1,000 | -0,217 | 0,063 | 0,358 | 0,320 | -0,179 | 0,289 | 0,274 | 0,251 | 0,166 | 0,392 | 0,328 |
| RH | -0,642 | -0,217 | 1,000 | -0,641 | 0,063 | -0,086 | -0,578 | 0,426 | 0,130 | 0,359 | 0,368 | 0,461 | 0,380 |
| SR | 0,855 | 0,063 | -0,641 | 1,000 | -0,043 | 0,156 | 0,561 | -0,470 | -0,235 | -0,426 | -0,471 | -0,493 | -0,414 |
| PM25 | 0,042 | 0,358 | 0,063 | -0,043 | 1,000 | 0,854 | -0,517 | 0,685 | 0,760 | 0,729 | 0,639 | 0,497 | 0,491 |
| PM10 | 0,233 | 0,320 | -0,086 | 0,156 | 0,854 | 1,000 | -0,381 | 0,558 | 0,652 | 0,600 | 0,499 | 0,301 | 0,316 |
| O3 | 0,568 | -0,179 | -0,578 | 0,561 | -0,517 | -0,381 | 1,000 | -0,801 | -0,711 | -0,804 | -0,688 | -0,656 | -0,525 |
| NO | -0,544 | 0,289 | 0,426 | -0,470 | 0,685 | 0,558 | -0,801 | 1,000 | 0,854 | 0,981 | 0,891 | 0,823 | 0,763 |
| NO ₂ | -0,260 | 0,274 | 0,130 | -0,235 | 0,760 | 0,652 | -0,711 | 0,854 | 1,000 | 0,933 | 0,816 | 0,626 | 0,577 |
| N ₂ O _x | -0,481 | 0,251 | 0,359 | -0,426 | 0,729 | 0,600 | -0,804 | 0,981 | 0,933 | 1,000 | 0,905 | 0,782 | 0,724 |
| SO ₂ | -0,511 | 0,166 | 0,368 | -0,471 | 0,639 | 0,499 | -0,688 | 0,891 | 0,816 | 0,905 | 1,000 | 0,757 | 0,731 |
| 2-OHPH | -0,584 | 0,392 | 0,461 | -0,493 | 0,497 | 0,301 | -0,656 | 0,823 | 0,626 | 0,782 | 0,757 | 1,000 | 0,883 |
| 1-OHPYR | -0,475 | 0,328 | 0,380 | -0,414 | 0,491 | 0,316 | -0,525 | 0,763 | 0,577 | 0,724 | 0,731 | 0,883 | 1,000 |

Como en el caso de PM₁₀, existen en ella algunas correlaciones altamente positivas (valores en negrita) entre ambos derivados hidroxilados 1-OHPyr y 2-OHPH y entre ellos y NO, NO₂, N₂O_x y SO₂, así como con la presión atmosférica radiación solar etc.

Los tres primeros factores, mostrados en la Tabla IV.18 explican 76,8% de la varianza total. El primero, al que contribuyen positivamente la Temperatura y la radiación solar y la concentración de ozono y negativamente el resto de las variables explica por sí solo el 56,4 %. El segundo al que contribuye positivamente la radiación solar y negativamente el resto, explica el 20,4% (Figura IV.41).

Tabla IV.18.- Cargas y “eigenvalues” de los tres primeros factores

| Loadings | F1 | F2 | F3 |
|-------------------------------|--------|--------|--------|
| T | 0,579 | -0,737 | 0,106 |
| P | -0,305 | -0,426 | -0,760 |
| RH | -0,484 | 0,654 | 0,211 |
| SR | 0,549 | -0,701 | 0,015 |
| PM25 | -0,707 | -0,576 | 0,165 |
| PM10 | -0,540 | -0,717 | 0,247 |
| O3 | 0,843 | -0,152 | -0,166 |
| NO | -0,973 | -0,049 | 0,030 |
| NO ₂ | -0,854 | -0,331 | 0,164 |
| N ₂ O _x | -0,968 | -0,122 | 0,111 |
| SO ₂ | -0,913 | -0,027 | 0,097 |
| 2-OHPH | -0,872 | 0,114 | -0,334 |
| 1-OHPYR | -0,809 | 0,051 | -0,326 |
| Eigenvalue | 7,327 | 2,656 | 1,017 |
| % Varianza | 56,4 | 20,4 | 7,8 |

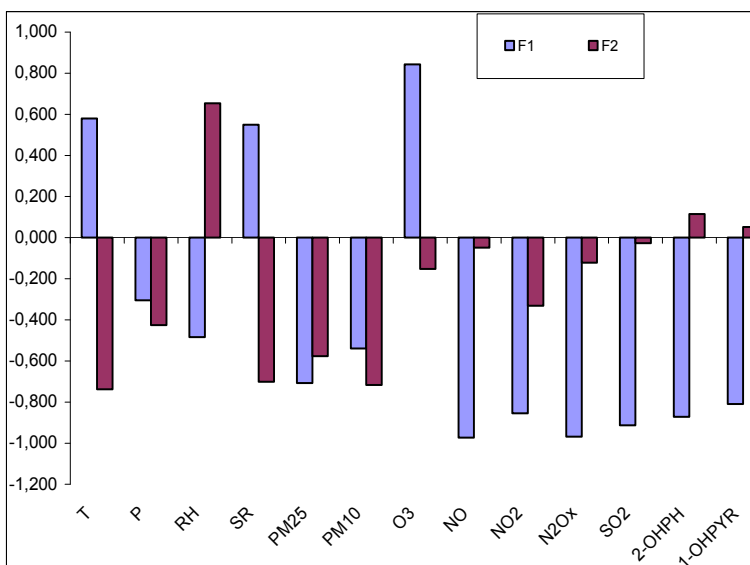


Figura IV.41.-Composición de los dos primeros factores

En la representación del componente 2 frente al 1 (Figura IV.42), se ve que en la parte inferior derecha se agrupan tres variables estacionales, temperatura, radiación solar y concentración de ozono y opuestas a ellas tenemos la presión atmosférica y la humedad relativa. Todas las variables relacionables con la contaminación se agrupan en la zona izquierda (contribución negativa al factor 1), estando los derivados hidroxilados en la zona superior y la materia particulada en la zona superior.

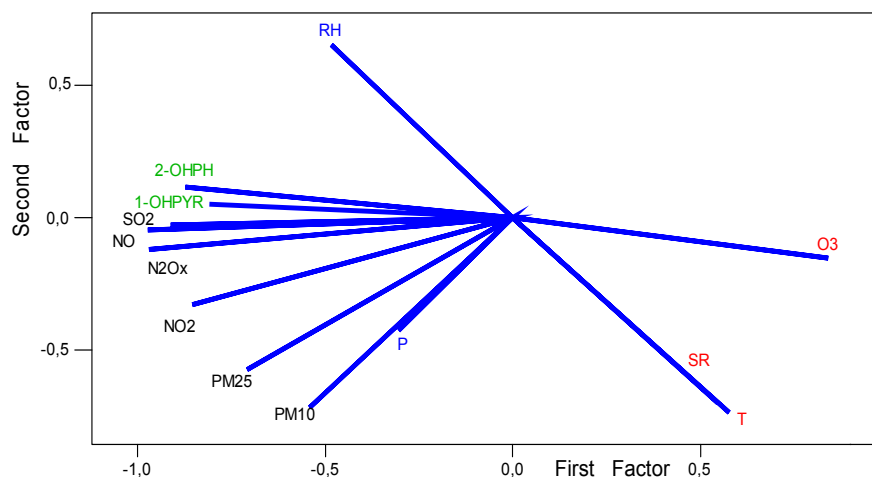


Figura IV.42. Representación de las cargas de los dos primeros factores

Como muestra la Figura IV.43, aquellas muestras con mayores concentraciones de hidroxi-PAH's, aparecen agrupadas en los cuadrantes de la izquierda, mientras que las menos contaminadas aparecen en los de la derecha, tal y como ocurría en la fracción PM₁₀.

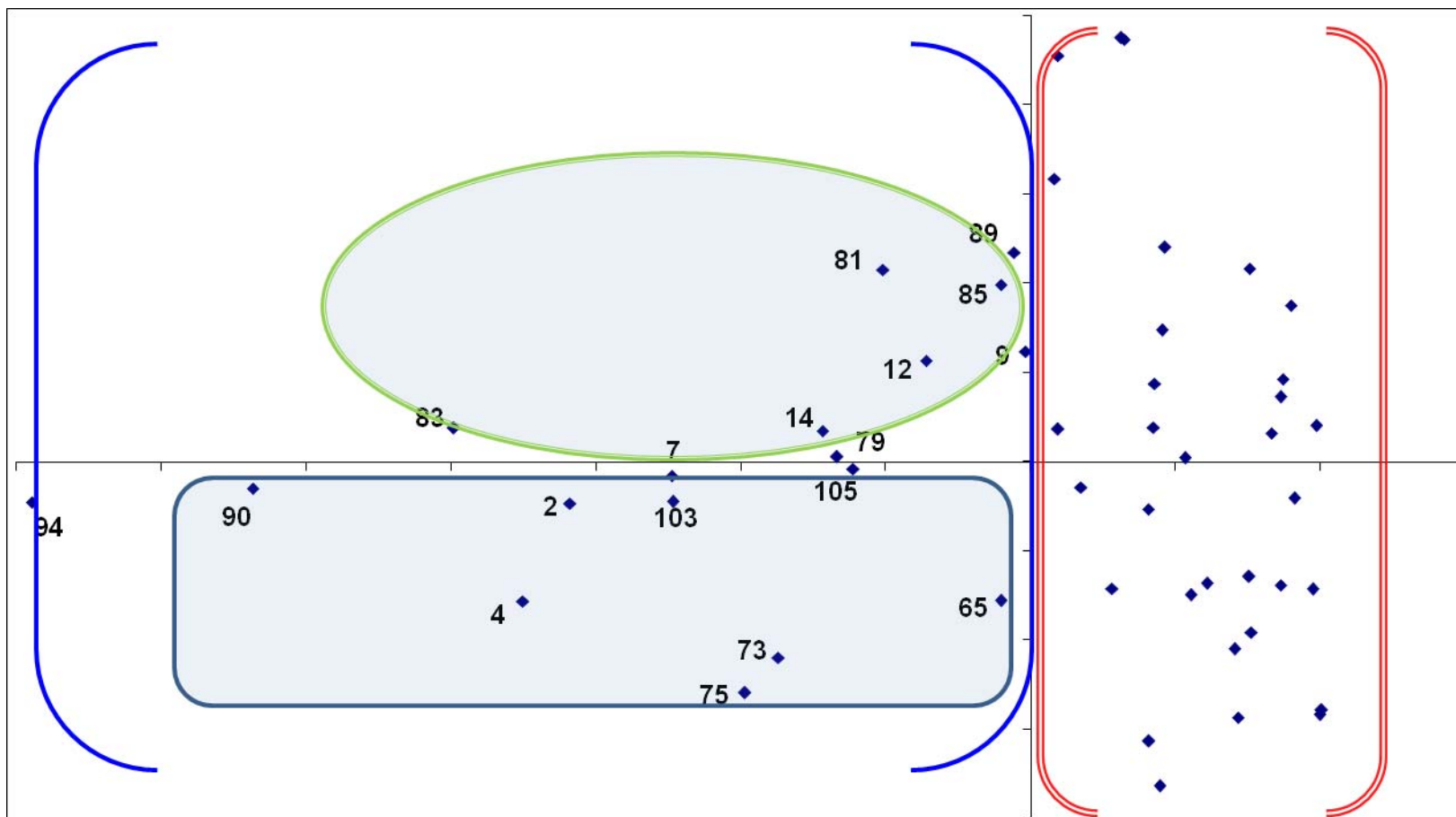


Figura IV.43. Representación de los scores del factor 2 frente al 1

En el clúster de las variables, (Fig.IV.44), podemos observar una agrupación formada por Temperatura-Radiación Solar posteriormente asociados con el Ozono, factores que denominamos “estacionales”. 1-OHPyr y 2-OHPH aparecen agrupados entre sí en la parte derecha del diagrama y posteriormente asociados a los demás contaminantes químicos, óxidos de nitrógeno y azufre (factores que denominamos de contaminación química).

Finalmente aparece otro grupo con las distintas partículas PM₁₀-PM_{2.5} en el que se encuadra la presión atmosférica, difícil de explicar a priori, pero también confirmando lo antes observado.

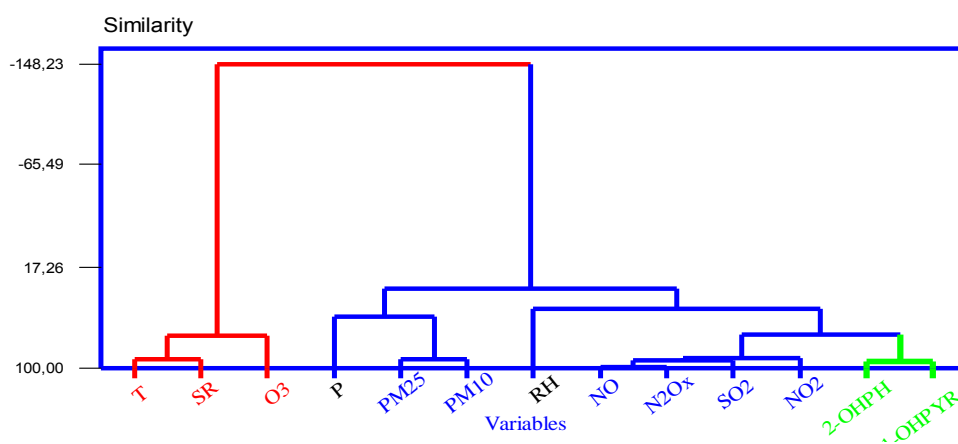


Figura IV.44. Clúster de las variables

Cuando se obtiene el clúster de las observaciones, utilizando el método de Ward y la distancia euclídea, aparecen claramente agrupadas en cuatro clústers (Figure IV.44), con una correspondencia casi simétrica con tres grupos de la Figura IV.45.

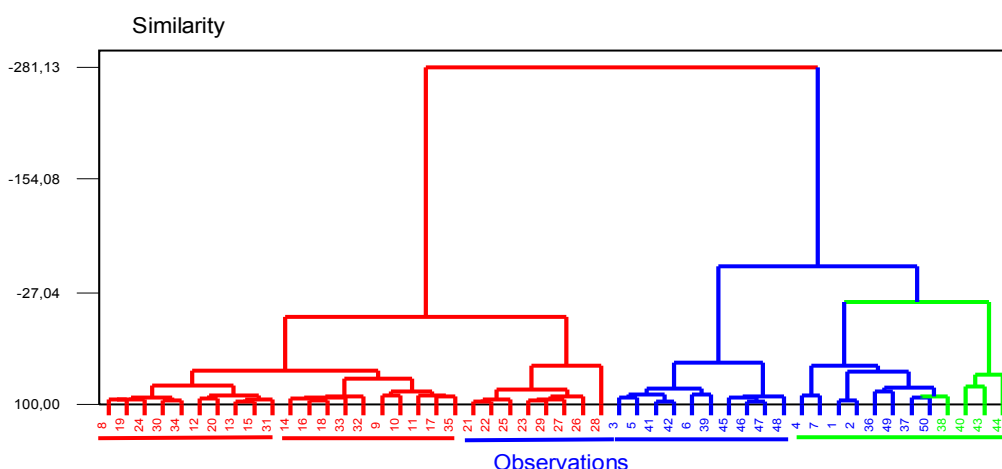


Figura IV.45. Clúster de los objetos (muestras)

2.4 COMPORTAMIENTO DE LOS NPAH's EN RELACIÓN CON LOS PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS EN PM_{2.5}

La Tabla IV.19 muestra la matriz de correlación. De nuevo pueden observarse elevados valores que siguiendo la metodología ya expuesta nos van a permitir encontrar la forma de reducir la dimensionalidad y hacer más visible la información contenida en la tabla de datos originales.

Tabla IV.19. Matriz de correlación

| | T | P | RH | SR | PM25 | PM10 | O ₃ | NO | NO ₂ | N ₂ O _x | SO ₂ | NNa | 3NPh | 9NPh | 1NPyr | 3NFI |
|-------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|----------------|--------|-----------------|-------------------------------|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| T | 1,000 | 0,046 | -0,643 | 0,855 | 0,040 | 0,233 | 0,567 | -0,545 | -0,261 | -0,482 | -0,511 | 0,046 | -0,330 | -0,244 | -0,231 | -0,127 |
| P | 0,046 | 1,000 | -0,219 | 0,064 | 0,356 | 0,319 | -0,178 | 0,287 | 0,273 | 0,250 | 0,165 | 0,170 | 0,102 | 0,076 | 0,260 | 0,151 |
| RH | -0,643 | -0,219 | 1,000 | -0,641 | 0,063 | -0,086 | -0,578 | 0,426 | 0,130 | 0,359 | 0,368 | 0,028 | 0,117 | 0,169 | 0,072 | -0,018 |
| SR | 0,855 | 0,064 | -0,641 | 1,000 | -0,044 | 0,156 | 0,561 | -0,470 | -0,235 | -0,426 | -0,471 | 0,047 | -0,249 | -0,235 | -0,213 | -0,162 |
| PM25 | 0,040 | 0,356 | 0,063 | -0,044 | 1,000 | 0,854 | -0,518 | 0,686 | 0,760 | 0,729 | 0,639 | 0,258 | 0,346 | 0,422 | 0,376 | 0,048 |
| PM10 | 0,233 | 0,319 | -0,086 | 0,156 | 0,854 | 1,000 | -0,381 | 0,557 | 0,651 | 0,600 | 0,498 | 0,197 | 0,183 | 0,410 | 0,257 | 0,007 |
| O ₃ | 0,567 | -0,178 | -0,578 | 0,561 | -0,518 | -0,381 | 1,000 | -0,801 | -0,711 | -0,804 | -0,688 | -0,281 | -0,404 | -0,448 | -0,444 | -0,150 |
| NO | -0,545 | 0,287 | 0,426 | -0,470 | 0,686 | 0,557 | -0,801 | 1,000 | 0,854 | 0,981 | 0,891 | 0,151 | 0,461 | 0,486 | 0,421 | 0,066 |
| NO ₂ | -0,261 | 0,273 | 0,130 | -0,235 | 0,760 | 0,651 | -0,711 | 0,854 | 1,000 | 0,933 | 0,816 | 0,138 | 0,425 | 0,439 | 0,438 | 0,043 |
| N ₂ O _x | -0,482 | 0,250 | 0,359 | -0,426 | 0,729 | 0,600 | -0,804 | 0,981 | 0,933 | 1,000 | 0,905 | 0,149 | 0,456 | 0,486 | 0,437 | 0,058 |
| SO ₂ | -0,511 | 0,165 | 0,368 | -0,471 | 0,639 | 0,498 | -0,688 | 0,891 | 0,816 | 0,905 | 1,000 | 0,125 | 0,383 | 0,369 | 0,339 | -0,010 |
| NNa | 0,046 | 0,170 | 0,028 | 0,047 | 0,258 | 0,197 | -0,281 | 0,151 | 0,138 | 0,149 | 0,125 | 1,000 | 0,098 | 0,271 | 0,213 | 0,408 |
| 3NPh | -0,330 | 0,102 | 0,117 | -0,249 | 0,346 | 0,183 | -0,404 | 0,461 | 0,425 | 0,456 | 0,383 | 0,098 | 1,000 | 0,540 | 0,496 | 0,164 |
| 9NPh | -0,244 | 0,076 | 0,169 | -0,235 | 0,422 | 0,410 | -0,448 | 0,486 | 0,439 | 0,486 | 0,369 | 0,271 | 0,540 | 1,000 | 0,565 | 0,004 |
| 1NPyr | -0,231 | 0,260 | 0,072 | -0,213 | 0,376 | 0,257 | -0,444 | 0,421 | 0,438 | 0,437 | 0,339 | 0,213 | 0,496 | 0,565 | 1,000 | 0,517 |
| 3NFI | -0,127 | 0,151 | -0,018 | -0,162 | 0,048 | 0,007 | -0,150 | 0,066 | 0,043 | 0,058 | -0,010 | 0,408 | 0,164 | 0,004 | 0,517 | 1,000 |

Se puede ver en la Tabla IV.20 las cargas de los cuatro nuevos factores cuyo valor propio es superior a la unidad, dos de las cuales aparecen en la Figura IV.46.

La representación del segundo frente al primero (Figura IV.47) produce un gráfico que tiene una serie de rasgos comunes con los obtenidos previamente. Al igual que en PM₁₀, los parámetros estacionales T, SR y O₃ se agrupan en el cuadrante superior izquierdo, mientras que la humedad relativa y la presión se encuentran en el sector opuesto.

Tabla IV.20.- Cargas de los cuatro primeros factores

| Loadings | F1 | F2 | F3 | F4 |
|-------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| T | -0,533 | 0,7714 | -0,068 | 0,0274 |
| P | 0,283 | 0,4329 | 0,1555 | -0,32 |
| RH | 0,4231 | -0,687 | -0,106 | -0,153 |
| SR | -0,512 | 0,7389 | -0,067 | 0,0851 |
| PM25 | 0,7427 | 0,5156 | -0,16 | -0,063 |
| PM10 | 0,5875 | 0,6575 | -0,224 | -0,044 |
| O3 | -0,862 | 0,2038 | -0,019 | 0,1566 |
| NO | 0,9522 | -0,029 | -0,167 | -0,079 |
| NO ₂ | 0,8744 | 0,2478 | -0,198 | -0,011 |
| N ₂ O _x | 0,9596 | 0,0385 | -0,191 | -0,056 |
| SO ₂ | 0,874 | -0,056 | -0,258 | -0,095 |
| NNa | 0,2516 | 0,247 | 0,5213 | -0,372 |
| 3NPh | 0,5651 | -0,017 | 0,2861 | 0,562 |
| 9NPh | 0,6112 | 0,0999 | 0,2169 | 0,5354 |
| 1NPyr | 0,5771 | 0,1206 | 0,595 | 0,2488 |
| 3NFI | 0,1687 | 0,0189 | 0,815 | -0,316 |
| Eigenvalue | 6,9187 | 2,6928 | 1,7101 | 1,085 |
| % Varianza | 43,2 | 16,8 | 10,7 | 6,8 |

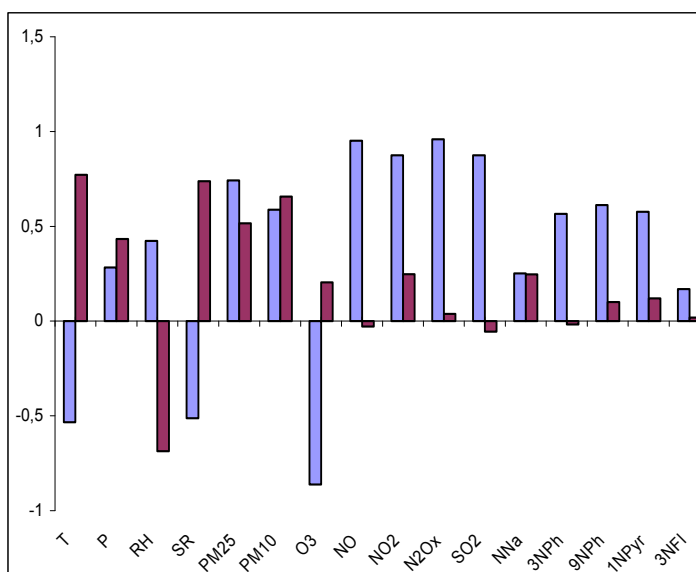


Figura IV.46.- Composición de los dos primeros factores

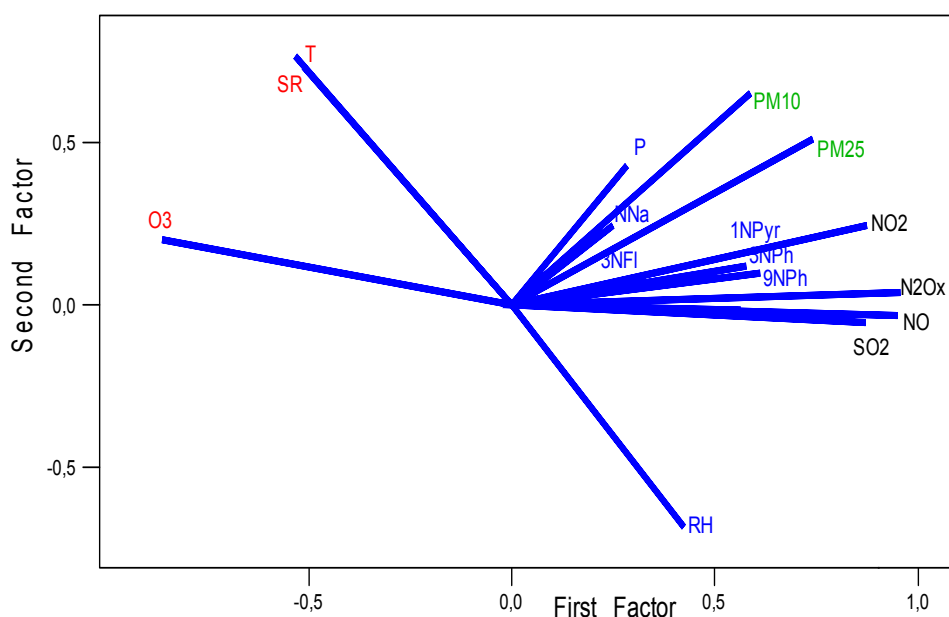


Figura IV.47. Representación bidimensional de las cargas (loadings) dos primeros factores o componentes principales

En la parte derecha la Figura IV.48 aparecen las muestras “más contaminadas”, que corresponden siempre a meses de invierno. En la parte izquierda del diagrama se encuentran las muestras “menos contaminadas”, que a su vez se separan en función de las variables meteorológicas.

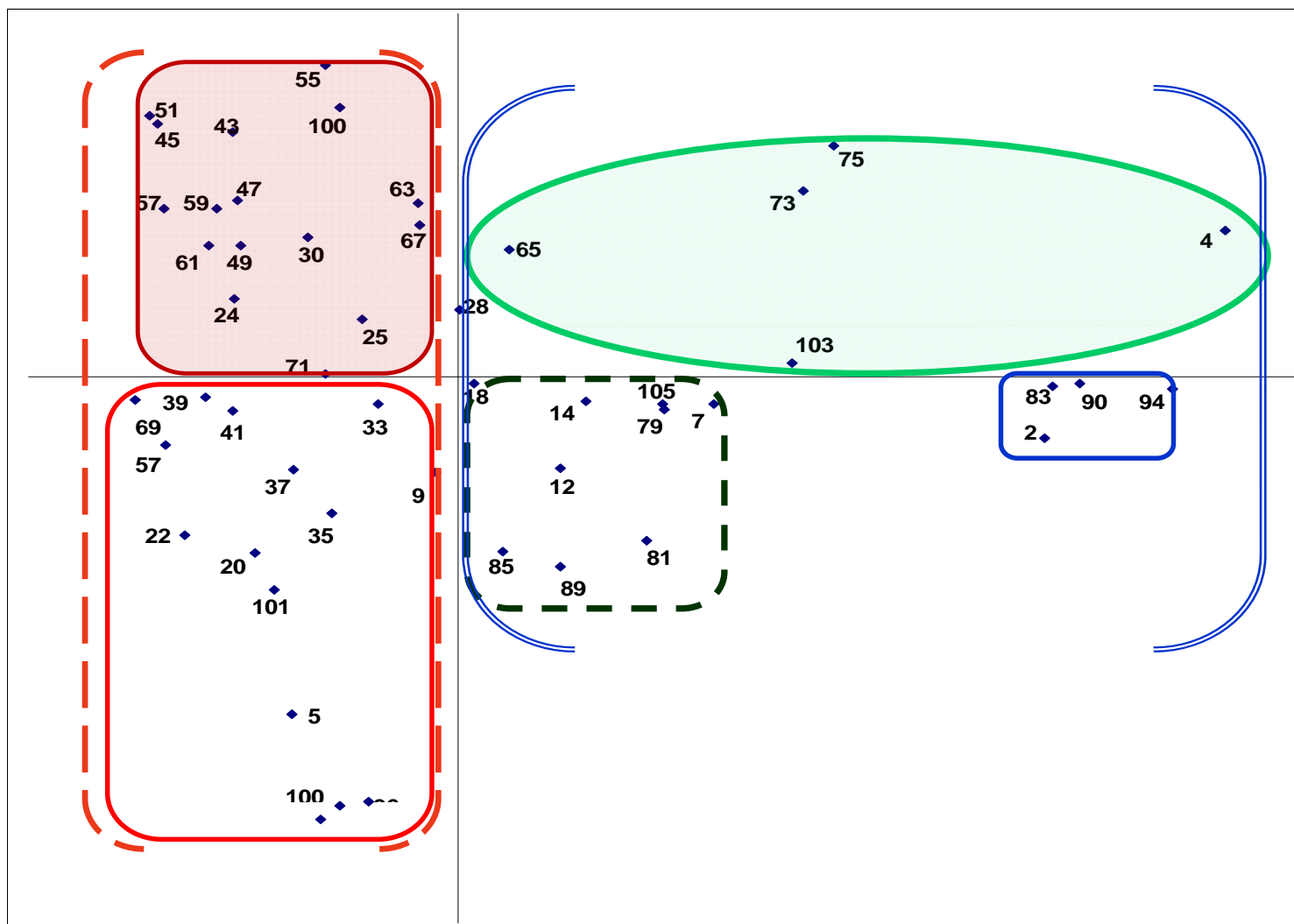


Figura IV.48. Representación de los “scores” de los dos primeros factores.

El análisis clúster, Figuras IV.49-50 viene a confirmar estas observaciones

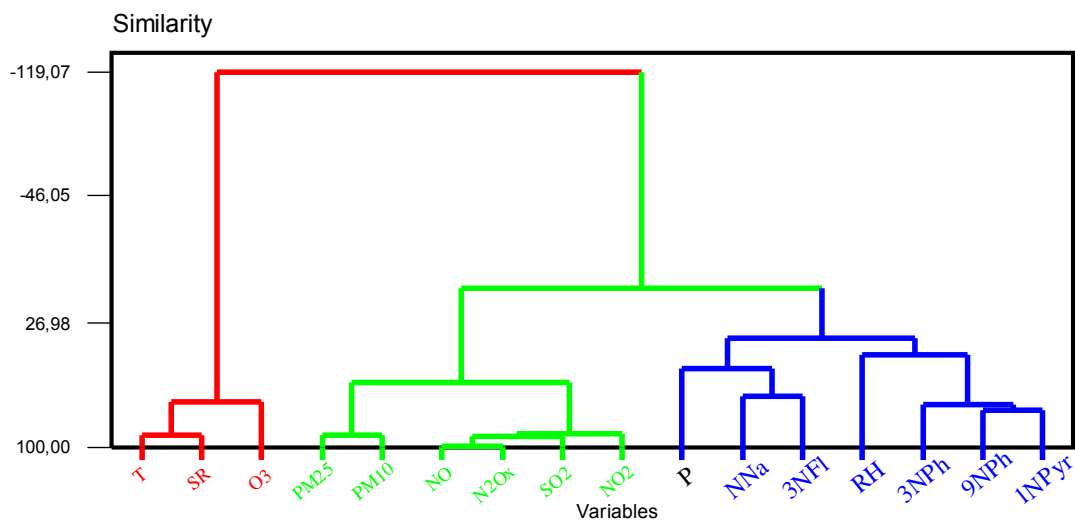


Figura IV.49. Clúster de las variables (derivados nitrados-parámetros físico-químicos)

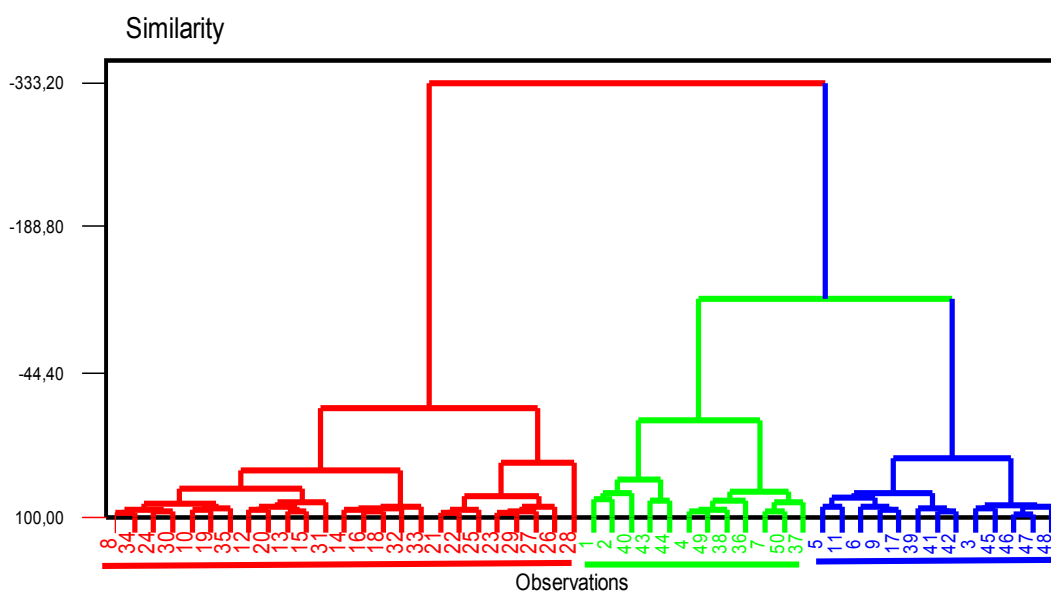


Figura IV.50. Clúster de las observaciones (objetos)

2.5 COMPORTAMIENTO DE TODOS LOS PARAMETROS EN PM_{2.5}

Finalmente se utiliza toda la tabla en conjunto para comprobar si se mantienen las correlaciones antes halladas o se pueden deducir nuevas observaciones. Ahora la matriz de correlación como vemos es de 29x29, Tabla IV.21.

Tabla IV.21. Matriz de correlación de todas las variables controladas

| | T | P | RH | SR | PM25 | PM10 | O3 | NO | NO ₂ | N ₂ O _x | SO ₂ | Na | Ace | F | Ph | An | Fl | Pyr | BaAn | Cry | BbFl | BkFl | 2-OHPH1-OHPYR | NNa | 3NPh | 9NPh | 1NPyr | 3NFI | |
|-------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-----------------|-------------------------------|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| T | 1,000 | 0,045 | -0,642 | 0,855 | 0,042 | 0,233 | 0,568 | -0,544 | -0,260 | -0,481 | -0,511 | -0,145 | -0,522 | -0,132 | -0,385 | -0,334 | -0,325 | -0,470 | -0,635 | -0,608 | -0,594 | -0,617 | -0,584 | -0,475 | 0,046 | -0,330 | -0,244 | -0,232 | -0,127 |
| P | 0,045 | 1,000 | -0,217 | 0,063 | 0,358 | 0,320 | -0,179 | 0,289 | 0,274 | 0,251 | 0,166 | 0,290 | -0,155 | 0,108 | 0,209 | 0,042 | 0,195 | 0,046 | 0,039 | 0,106 | 0,050 | 0,060 | 0,392 | 0,328 | 0,170 | 0,102 | 0,075 | 0,261 | 0,152 |
| RH | -0,642 | -0,217 | 1,000 | -0,641 | 0,063 | -0,086 | -0,578 | 0,426 | 0,130 | 0,359 | 0,368 | 0,207 | 0,306 | 0,060 | 0,220 | 0,147 | 0,170 | 0,252 | 0,470 | 0,408 | 0,435 | 0,458 | 0,461 | 0,380 | 0,028 | 0,117 | 0,169 | 0,072 | -0,018 |
| SR | 0,855 | 0,063 | -0,641 | 1,000 | -0,043 | 0,156 | 0,561 | -0,470 | -0,235 | -0,426 | -0,471 | -0,060 | -0,419 | -0,115 | -0,313 | -0,293 | -0,314 | -0,378 | -0,603 | -0,586 | -0,558 | -0,583 | -0,493 | -0,414 | 0,047 | -0,249 | -0,235 | -0,213 | -0,162 |
| PM25 | 0,042 | 0,358 | 0,063 | -0,043 | 1,000 | 0,854 | -0,517 | 0,685 | 0,760 | 0,729 | 0,639 | 0,070 | 0,067 | 0,344 | 0,587 | 0,407 | 0,548 | 0,437 | 0,315 | 0,311 | 0,333 | 0,317 | 0,497 | 0,491 | 0,258 | 0,346 | 0,421 | 0,376 | 0,047 |
| PM10 | 0,233 | 0,320 | -0,086 | 0,156 | 0,854 | 1,000 | -0,381 | 0,558 | 0,652 | 0,600 | 0,499 | 0,161 | -0,066 | 0,351 | 0,436 | 0,305 | 0,402 | 0,357 | 0,123 | 0,133 | 0,158 | 0,112 | 0,301 | 0,316 | 0,197 | 0,183 | 0,410 | 0,257 | 0,007 |
| O3 | 0,568 | -0,179 | -0,578 | 0,561 | -0,517 | -0,381 | 1,000 | -0,801 | -0,711 | -0,804 | -0,688 | -0,261 | -0,311 | -0,427 | -0,654 | -0,392 | -0,484 | -0,596 | -0,563 | -0,542 | -0,541 | -0,549 | -0,656 | -0,525 | -0,281 | -0,404 | -0,447 | -0,444 | -0,151 |
| NO | -0,544 | 0,289 | 0,426 | -0,470 | 0,685 | 0,558 | -0,801 | 1,000 | 0,854 | 0,981 | 0,891 | 0,261 | 0,231 | 0,362 | 0,684 | 0,536 | 0,643 | 0,651 | 0,609 | 0,586 | 0,594 | 0,600 | 0,823 | 0,763 | 0,151 | 0,461 | 0,486 | 0,421 | 0,066 |
| NO ₂ | -0,260 | 0,274 | 0,130 | -0,235 | 0,760 | 0,652 | -0,711 | 0,854 | 1,000 | 0,933 | 0,816 | 0,120 | 0,137 | 0,307 | 0,672 | 0,477 | 0,636 | 0,578 | 0,454 | 0,439 | 0,460 | 0,434 | 0,626 | 0,577 | 0,138 | 0,424 | 0,438 | 0,438 | 0,043 |
| N ₂ O _x | -0,481 | 0,251 | 0,359 | -0,426 | 0,729 | 0,600 | -0,804 | 0,981 | 0,933 | 1,000 | 0,905 | 0,221 | 0,225 | 0,344 | 0,700 | 0,533 | 0,660 | 0,653 | 0,586 | 0,560 | 0,575 | 0,573 | 0,782 | 0,724 | 0,149 | 0,456 | 0,486 | 0,437 | 0,058 |
| SO ₂ | -0,511 | 0,166 | 0,368 | -0,471 | 0,639 | 0,499 | -0,688 | 0,891 | 0,816 | 0,905 | 1,000 | 0,158 | 0,352 | 0,174 | 0,610 | 0,487 | 0,611 | 0,618 | 0,583 | 0,545 | 0,564 | 0,589 | 0,757 | 0,731 | 0,125 | 0,383 | 0,369 | 0,339 | -0,010 |
| Na | -0,145 | 0,290 | 0,207 | -0,060 | 0,070 | 0,161 | -0,261 | 0,261 | 0,120 | 0,221 | 0,158 | 1,000 | -0,268 | 0,073 | 0,007 | -0,160 | -0,139 | -0,091 | 0,005 | -0,076 | -0,078 | -0,031 | 0,502 | 0,410 | 0,144 | -0,082 | -0,097 | -0,048 | 0,029 |
| Ace | -0,522 | -0,155 | 0,306 | -0,419 | 0,067 | -0,066 | -0,311 | 0,231 | 0,137 | 0,225 | 0,352 | -0,268 | 1,000 | 0,119 | 0,418 | 0,449 | 0,362 | 0,481 | 0,524 | 0,478 | 0,529 | 0,534 | 0,137 | 0,088 | -0,083 | 0,464 | 0,306 | 0,303 | -0,014 |
| F | -0,132 | 0,108 | 0,060 | -0,115 | 0,344 | 0,351 | -0,427 | 0,362 | 0,307 | 0,344 | 0,174 | 0,073 | 0,119 | 1,000 | 0,668 | 0,575 | 0,514 | 0,556 | 0,355 | 0,337 | 0,355 | 0,329 | 0,136 | 0,098 | 0,156 | 0,550 | 0,514 | 0,596 | 0,357 |
| Ph | -0,385 | 0,209 | 0,220 | -0,313 | 0,587 | 0,436 | -0,654 | 0,684 | 0,672 | 0,700 | 0,610 | 0,007 | 0,418 | 0,668 | 1,000 | 0,799 | 0,831 | 0,880 | 0,712 | 0,704 | 0,729 | 0,707 | 0,455 | 0,353 | 0,184 | 0,704 | 0,702 | 0,732 | 0,171 |
| An | -0,334 | 0,042 | 0,147 | -0,293 | 0,407 | 0,305 | -0,392 | 0,536 | 0,477 | 0,533 | 0,487 | -0,160 | 0,449 | 0,575 | 0,799 | 1,000 | 0,767 | 0,821 | 0,733 | 0,701 | 0,727 | 0,727 | 0,233 | 0,233 | 0,032 | 0,789 | 0,750 | 0,614 | 0,088 |
| Fl | -0,325 | 0,195 | 0,170 | -0,314 | 0,548 | 0,402 | -0,484 | 0,643 | 0,636 | 0,660 | 0,611 | -0,139 | 0,362 | 0,514 | 0,831 | 0,767 | 1,000 | 0,813 | 0,617 | 0,624 | 0,637 | 0,613 | 0,429 | 0,396 | 0,159 | 0,643 | 0,649 | 0,589 | 0,177 |
| Pyr | -0,470 | 0,046 | 0,252 | -0,378 | 0,437 | 0,357 | -0,596 | 0,651 | 0,578 | 0,653 | 0,618 | -0,091 | 0,481 | 0,556 | 0,880 | 0,821 | 0,813 | 1,000 | 0,735 | 0,730 | 0,757 | 0,748 | 0,354 | 0,258 | 0,134 | 0,697 | 0,755 | 0,559 | 0,018 |
| BaAn | -0,635 | 0,039 | 0,470 | -0,603 | 0,315 | 0,123 | -0,563 | 0,609 | 0,454 | 0,586 | 0,583 | 0,005 | 0,524 | 0,355 | 0,712 | 0,733 | 0,617 | 0,735 | 1,000 | 0,944 | 0,977 | 0,972 | 0,467 | 0,397 | -0,083 | 0,590 | 0,623 | 0,468 | -0,051 |
| Cry | -0,608 | 0,106 | 0,408 | -0,586 | 0,311 | 0,133 | -0,542 | 0,586 | 0,439 | 0,560 | 0,545 | -0,076 | 0,478 | 0,337 | 0,704 | 0,701 | 0,624 | 0,730 | 0,944 | 1,000 | 0,975 | 0,956 | 0,419 | 0,350 | -0,060 | 0,562 | 0,578 | 0,470 | 0,023 |
| BbFl | -0,594 | 0,050 | 0,435 | -0,558 | 0,333 | 0,158 | -0,541 | 0,594 | 0,460 | 0,575 | 0,564 | -0,078 | 0,529 | 0,355 | 0,729 | 0,727 | 0,637 | 0,757 | 0,977 | 0,975 | 1,000 | 0,971 | 0,414 | 0,338 | -0,111 | 0,593 | 0,623 | 0,480 | -0,054 |
| BkFl | -0,617 | 0,060 | 0,458 | -0,583 | 0,317 | 0,112 | -0,549 | 0,600 | 0,434 | 0,573 | 0,589 | -0,031 | 0,534 | 0,329 | 0,707 | 0,727 | 0,613 | 0,748 | 0,972 | 0,956 | 0,971 | 1,000 | 0,452 | 0,386 | -0,056 | 0,618 | 0,587 | 0,462 | -0,046 |
| 2-OHPH1 | -0,584 | 0,392 | 0,461 | -0,493 | 0,497 | 0,301 | -0,656 | 0,823 | 0,626 | 0,782 | 0,757 | 0,502 | 0,137 | 0,136 | 0,455 | 0,233 | 0,429 | 0,354 | 0,467 | 0,419 | 0,414 | 0,452 | 1,000 | 0,883 | 0,146 | 0,281 | 0,171 | 0,253 | 0,129 |
| 1-OHPY | -0,475 | 0,328 | 0,380 | -0,414 | 0,491 | 0,316 | -0,525 | 0,763 | 0,577 | 0,724 | 0,731 | 0,410 | 0,088 | 0,098 | 0,353 | 0,233 | 0,396 | 0,258 | 0,397 | 0,350 | 0,338 | 0,386 | 0,883 | 1,000 | 0,230 | 0,291 | 0,134 | 0,202 | 0,234 |
| NNa | 0,046 | 0,170 | 0,028 | 0,047 | 0,258 | 0,197 | -0,281 | 0,151 | 0,138 | 0,149 | 0,125 | 0,144 | -0,083 | 0,156 | 0,184 | 0,032 | 0,159 | 0,134 | -0,083 | -0,060 | -0,111 | -0,056 | 0,146 | 0,230 | 1,000 | 0,098 | 0,271 | 0,213 | 0,408 |
| 3NPh | -0,330 | 0,102 | 0,117 | -0,249 | 0,346 | 0,183 | -0,404 | 0,461 | 0,424 | 0,456 | 0,383 | -0,082 | 0,464 | 0,550 | 0,704 | 0,789 | 0,643 | 0,697 | 0,590 | 0,562 | 0,593 | 0,618 | 0,281 | 0,291 | 0,098 | 1,000 | 0,540 | 0,496 | 0,164 |
| 9NPh | -0,244 | 0,075 | 0,169 | -0,235 | 0,421 | 0,410 | -0,447 | 0,486 | 0,438 | 0,486 | 0,369 | -0,097 | 0,306 | 0,514 | 0,702 | 0,750 | 0,649 | 0,755 | 0,623 | 0,578 | 0,623 | 0,587 | 0,171 | 0,134 | 0,271 | 0,540 | 1,000 | 0,565 | 0,004 |
| 1NPyr | -0,232 | 0,261 | 0,072 | -0,213 | 0,376 | 0,257 | -0,444 | 0,421 | 0,438 | 0,437 | 0,339 | -0,048 | 0,303 | 0,596 | 0,732 | 0,614 | 0,589 | 0,559 | 0,468 | 0,470 | 0,480 | 0,462 | 0,253 | 0,202 | 0,213 | 0,496 | 0,565 | 1,000 | 0,517 |
| 3NFI | -0,127 | 0,152 | -0,018 | -0,162 | 0,047 | 0,007 | -0,151 | 0,066 | 0,043 | 0,058 | -0,010 | 0,029 | -0,014 | 0,357 | 0,171 | 0,088 | 0,177 | 0,018 | -0,051 | 0,023 | -0,054 | -0,046 | 0,129 | 0,234 | 0,408 | 0,164 | 0,004 | 0,517 | 1,000 |

Como en casos anteriores, el análisis en factores nos permite obtener las cargas de los nuevos factores (Tabla IV.22) habiéndose representado en la Figura IV.52 la composición de los dos primeros para mayor claridad.

Tabla IV.22.-Cargas de los seis primeros factores

| Loadings | F1 | F2 | F3 | F4 | F5 | F6 |
|-------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| T | 0,611 | -0,355 | -0,577 | -0,224 | -0,023 | 0,067 |
| P | -0,213 | -0,501 | -0,079 | 0,120 | -0,638 | -0,155 |
| RH | -0,440 | 0,221 | 0,602 | 0,115 | 0,288 | 0,301 |
| SR | 0,565 | -0,334 | -0,547 | -0,213 | -0,092 | 0,071 |
| PM25 | -0,623 | -0,561 | -0,237 | -0,246 | 0,115 | -0,060 |
| PM10 | -0,443 | -0,635 | -0,346 | -0,303 | 0,124 | 0,112 |
| O3 | 0,791 | 0,188 | -0,233 | -0,133 | -0,229 | -0,183 |
| NO | -0,882 | -0,339 | 0,203 | -0,103 | 0,054 | -0,013 |
| NO ₂ | -0,764 | -0,448 | -0,044 | -0,230 | 0,118 | -0,137 |
| N ₂ O _x | -0,875 | -0,370 | 0,143 | -0,153 | 0,109 | -0,053 |
| SO ₂ | -0,815 | -0,270 | 0,246 | -0,219 | 0,150 | -0,196 |
| Na | -0,095 | -0,466 | 0,418 | 0,194 | -0,334 | 0,520 |
| Ace | -0,470 | 0,516 | 0,038 | -0,023 | 0,196 | -0,304 |
| F | -0,521 | -0,015 | -0,474 | 0,354 | -0,023 | 0,322 |
| Ph | -0,886 | 0,024 | -0,324 | 0,068 | -0,020 | 0,055 |
| An | -0,781 | 0,268 | -0,404 | -0,034 | -0,056 | 0,011 |
| Fl | -0,810 | 0,008 | -0,312 | 0,000 | 0,027 | -0,159 |
| Pyr | -0,855 | 0,199 | -0,271 | -0,061 | 0,090 | 0,088 |
| BaAn | -0,847 | 0,398 | 0,089 | -0,107 | -0,184 | 0,092 |
| Cry | -0,822 | 0,391 | 0,044 | -0,079 | -0,216 | 0,013 |
| BbFl | -0,840 | 0,413 | 0,023 | -0,148 | -0,182 | 0,052 |
| BkFl | -0,839 | 0,404 | 0,076 | -0,108 | -0,188 | 0,048 |
| 2-OHPH | -0,680 | -0,403 | 0,509 | 0,067 | -0,159 | -0,070 |
| 1-OHPYR | -0,609 | -0,439 | 0,452 | 0,105 | -0,098 | -0,189 |
| NNa | -0,151 | -0,377 | -0,156 | 0,507 | 0,343 | 0,113 |
| 3NPh | -0,686 | 0,205 | -0,321 | 0,107 | -0,097 | -0,068 |
| 9NPh | -0,689 | 0,140 | -0,417 | -0,018 | 0,102 | 0,285 |
| 1NPyr | -0,625 | 0,016 | -0,404 | 0,421 | -0,089 | -0,109 |
| 3NFl | -0,136 | -0,157 | -0,137 | 0,843 | 0,038 | -0,291 |
| Eigenvalue | 13,23 | 3,64 | 3,159 | 1,824 | 1,126 | 0,986 |
| % Var | 45,6 | 12,6 | 10,9 | 6,3 | 3,9 | 3,4 |

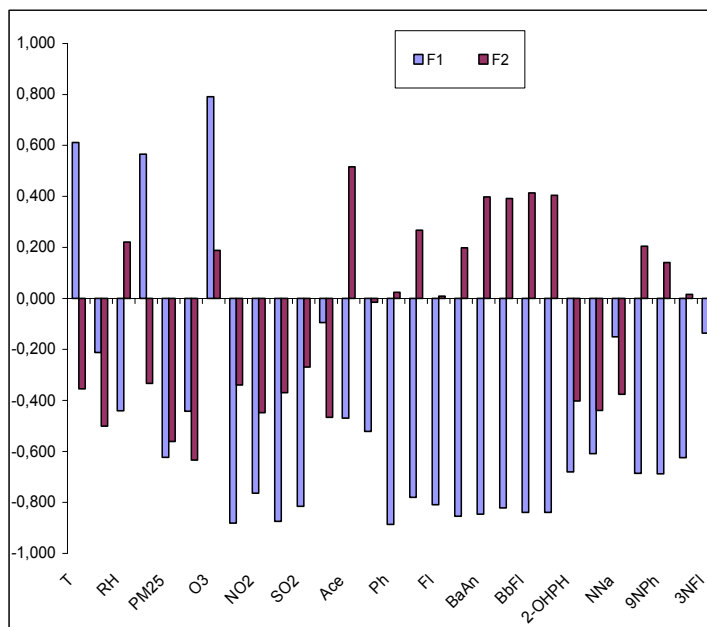


Fig. IV.51.- Composición de los dos primeros factores

Al representar el primer factor frente al segundo (Figura IV.52), se mantiene la tendencia observada en el resto de los casos, los parámetros físico-químicos temperatura, radiación solar y concentración de ozono se agrupan, si bien en este caso lo hacen en el cuadrante inferior izquierdo. Lo mismo ocurre con los derivados hidroxilados (cuadrante superior izquierdo), los nitrados (cuadrante superior derecho), los PAH's y el resto de los parámetros físico-químicos.

Como consecuencia en el gráfico de los "scores" se observan agrupaciones de muestras en las zonas de aquellos componentes que predominan en las mismas (Figura IV.53).

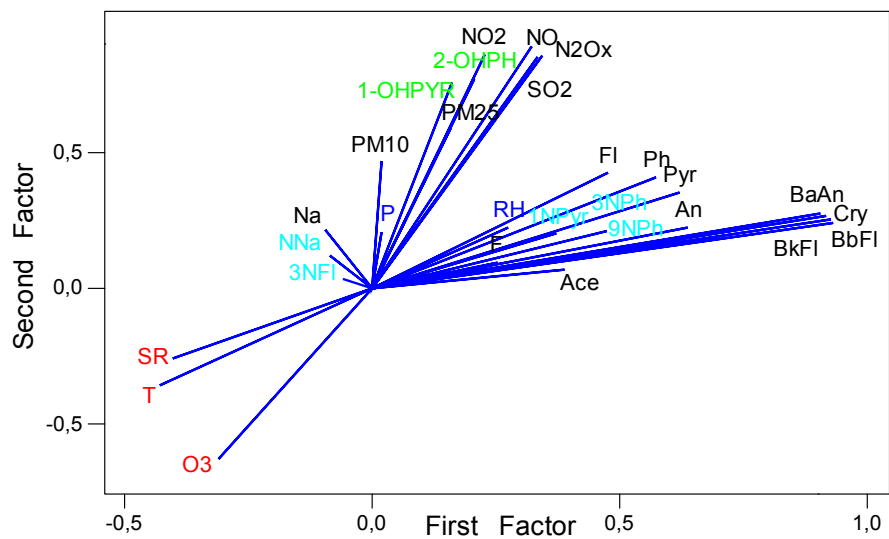


Figura IV.52. Representación de las cargas de los dos primeros factores

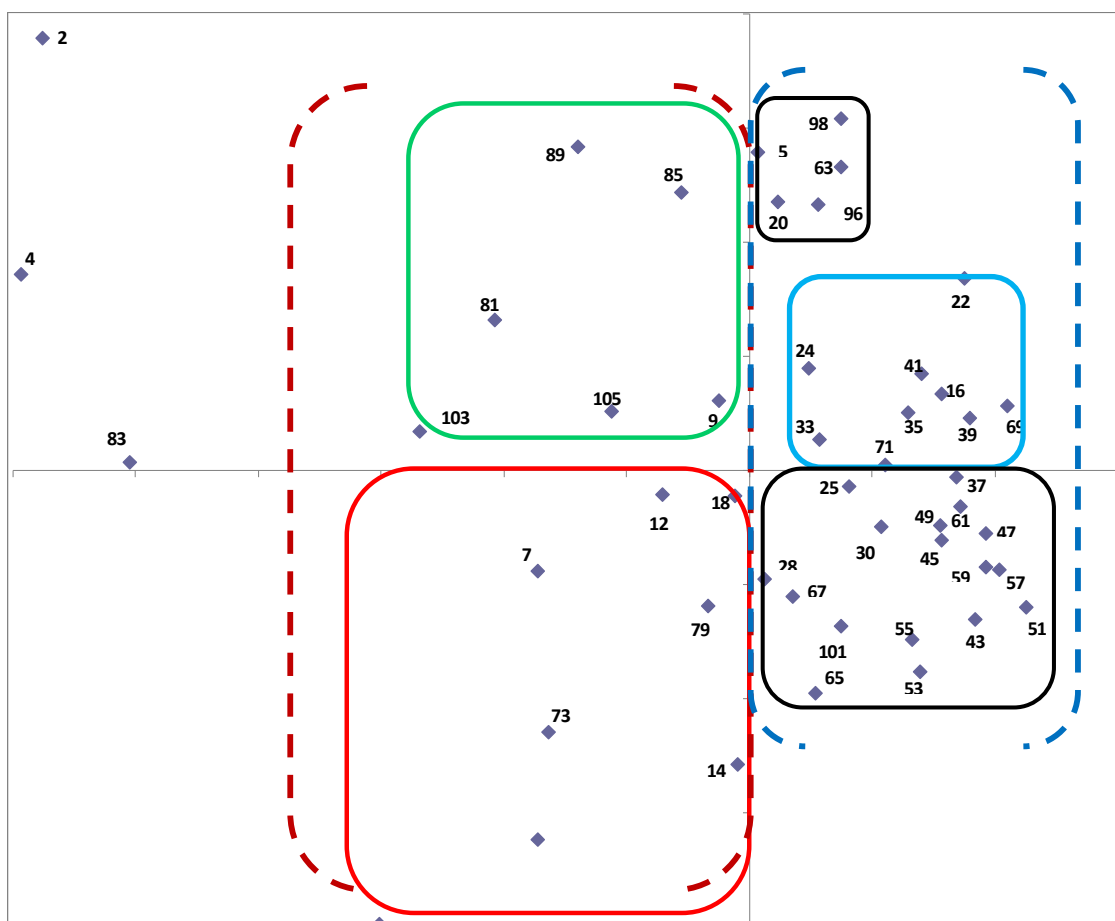


Figura IV.53. Representación de los scores de los dos primeros factores

El análisis clúster viene a confirmar estas observaciones (Figuras IV.54 y IV.55).

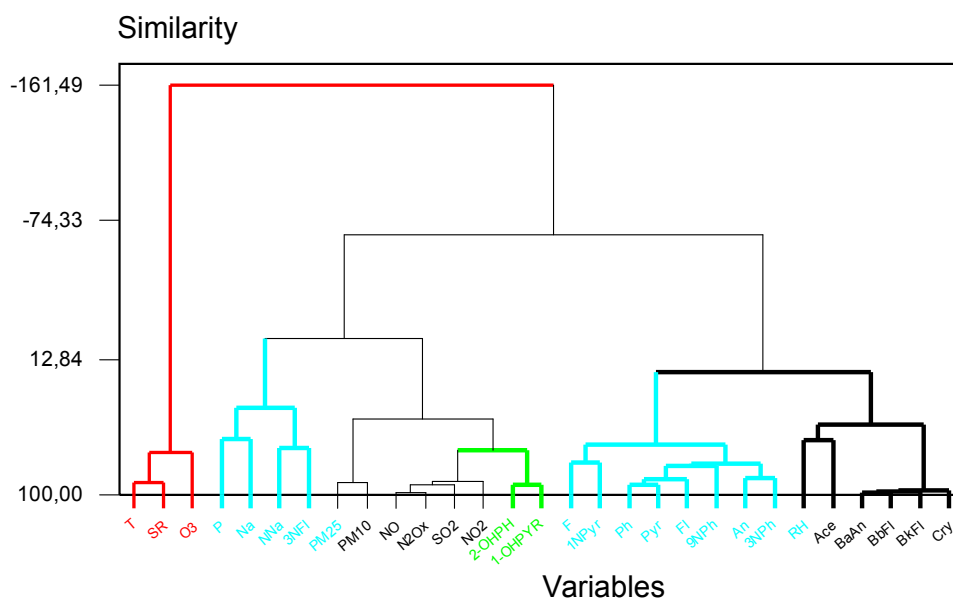


Figura IV.54. Clúster de las variables

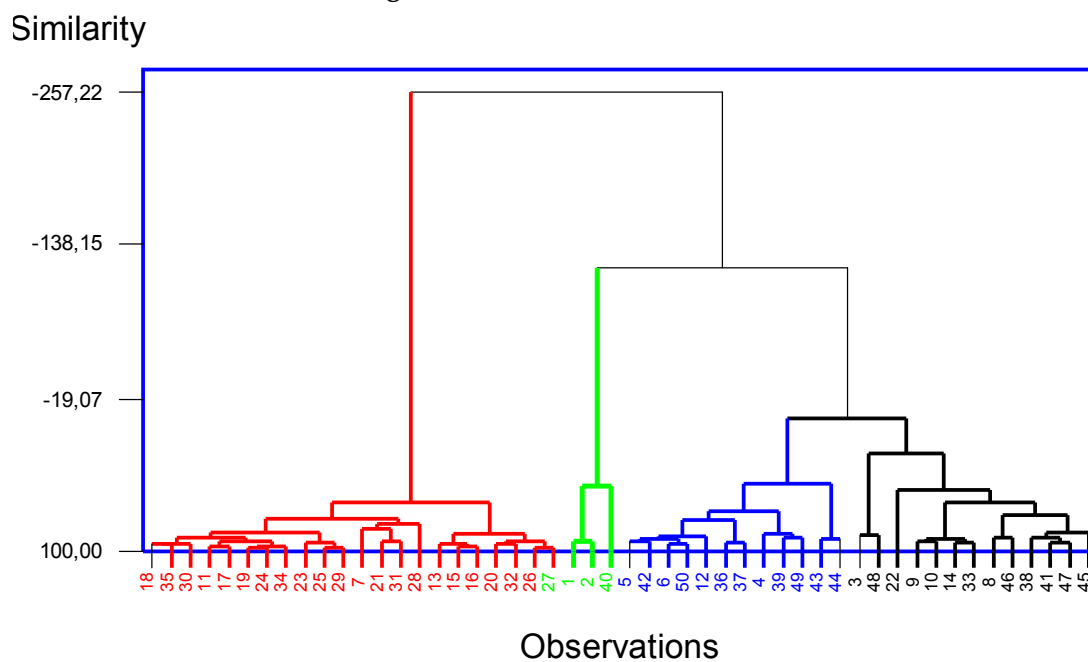


Figura IV.55. Clúster de las observaciones

3. ESPUMAS DE POLIURETANO (PUFs). NIVELES, COMPORTAMIENTO ESTACIONAL Y RELACION CON OTROS PARAMETROS.

En el Anexo III de la Parte III se han extraído los datos correspondientes a los parámetros físico-químicos, los PAH's y los NPAH's de los PUFs. Debe observarse que en estas muestras no aparecen los OHPAH's. Siguiendo el mismo orden que en el caso anterior, podemos observar en las Figuras IV.56-57 la variación de los diferentes PAH's y sus derivados nitrados con la fecha de la toma de muestra.

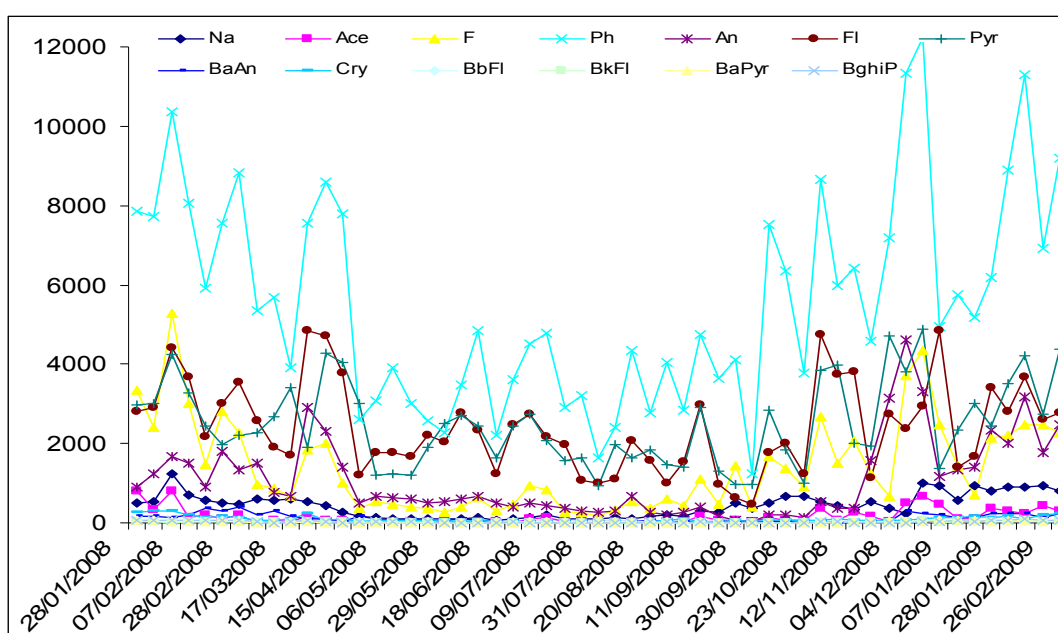


Figura IV.56. Evolución de los PAH's en función del tiempo

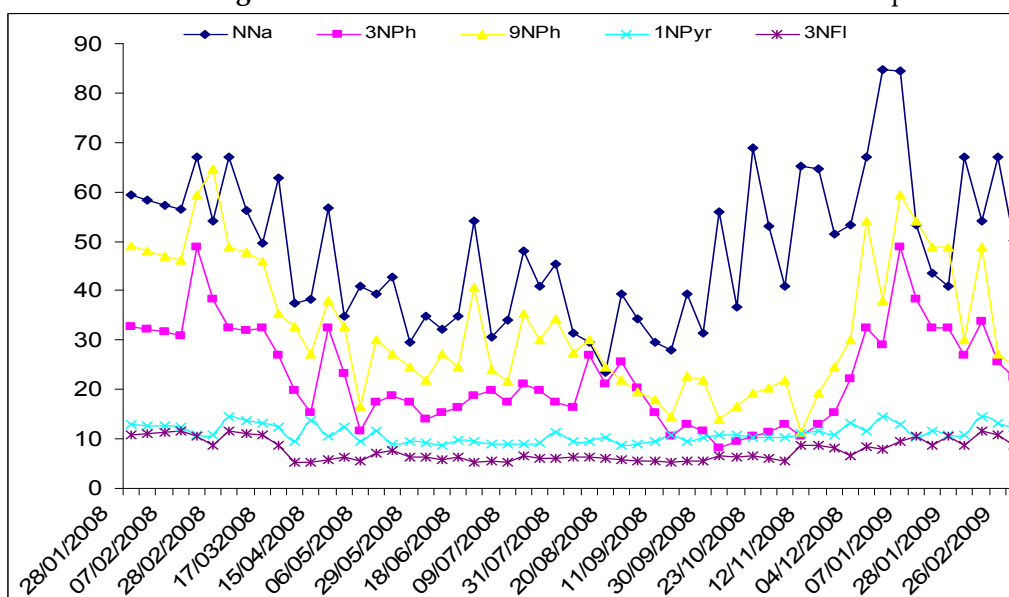


Figura IV.57. Evolución estacional de los derivados nitrados

3.1. RELACIÓN ENTRE LOS PAH's Y SUS DERIVADOS NITRADOS

La matriz de datos originales consta de $n = 55$ objetos (muestras obtenidas de los PUFs) por $m = 18$ variables (parámetros fisico-químicos analizados en cada una de dichas muestras). Esta matriz X , de tamaño $n \times m$ (55 filas y 18 columnas) tiene por tanto 990 datos.

La Tabla IV.23 muestra la matriz de correlación obtenida.

Tabla IV.23. Matriz de correlación de los PAH's y NPAH's en los PUFs

| | Na | Ace | F | Ph | An | Fl | Pyr | BaAn | Cry | BbFl | BkFl | BaPyr | BghiP | NNa | 3NPh | 9NPh | 1NPyr | 3NFI |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Na | 1,000 | 0,634 | 0,720 | 0,657 | 0,477 | 0,427 | 0,451 | 0,464 | 0,657 | 0,519 | 0,692 | 0,744 | 0,590 | 0,620 | 0,456 | 0,412 | 0,632 | 0,658 |
| Ace | 0,634 | 1,000 | 0,881 | 0,687 | 0,485 | 0,492 | 0,453 | 0,390 | 0,669 | 0,675 | 0,556 | 0,658 | 0,488 | 0,552 | 0,416 | 0,406 | 0,494 | 0,520 |
| F | 0,720 | 0,881 | 1,000 | 0,869 | 0,614 | 0,626 | 0,563 | 0,505 | 0,713 | 0,669 | 0,648 | 0,652 | 0,558 | 0,594 | 0,435 | 0,467 | 0,590 | 0,587 |
| Ph | 0,657 | 0,687 | 0,869 | 1,000 | 0,764 | 0,662 | 0,751 | 0,538 | 0,594 | 0,543 | 0,753 | 0,625 | 0,540 | 0,547 | 0,409 | 0,424 | 0,643 | 0,521 |
| An | 0,477 | 0,485 | 0,614 | 0,764 | 1,000 | 0,478 | 0,629 | 0,565 | 0,448 | 0,520 | 0,655 | 0,625 | 0,430 | 0,417 | 0,465 | 0,496 | 0,548 | 0,404 |
| Fl | 0,427 | 0,492 | 0,626 | 0,662 | 0,478 | 1,000 | 0,561 | 0,294 | 0,481 | 0,465 | 0,387 | 0,383 | 0,426 | 0,334 | 0,306 | 0,288 | 0,408 | 0,313 |
| Pyr | 0,451 | 0,453 | 0,563 | 0,751 | 0,629 | 0,561 | 1,000 | 0,322 | 0,366 | 0,293 | 0,526 | 0,416 | 0,298 | 0,335 | 0,266 | 0,210 | 0,555 | 0,317 |
| BaAn | 0,464 | 0,390 | 0,505 | 0,538 | 0,565 | 0,294 | 0,322 | 1,000 | 0,496 | 0,509 | 0,613 | 0,563 | 0,643 | 0,527 | 0,759 | 0,753 | 0,608 | 0,721 |
| Cry | 0,657 | 0,669 | 0,713 | 0,594 | 0,448 | 0,481 | 0,366 | 0,496 | 1,000 | 0,646 | 0,619 | 0,791 | 0,798 | 0,440 | 0,518 | 0,513 | 0,457 | 0,659 |
| BbFl | 0,519 | 0,675 | 0,669 | 0,543 | 0,520 | 0,465 | 0,293 | 0,509 | 0,646 | 1,000 | 0,613 | 0,744 | 0,591 | 0,631 | 0,587 | 0,595 | 0,534 | 0,567 |
| BkFl | 0,692 | 0,556 | 0,648 | 0,753 | 0,655 | 0,387 | 0,526 | 0,613 | 0,619 | 0,613 | 1,000 | 0,801 | 0,717 | 0,582 | 0,562 | 0,519 | 0,642 | 0,665 |
| BaPyr | 0,744 | 0,658 | 0,652 | 0,625 | 0,625 | 0,383 | 0,416 | 0,563 | 0,791 | 0,744 | 0,801 | 1,000 | 0,776 | 0,553 | 0,640 | 0,585 | 0,544 | 0,692 |
| BghiP | 0,590 | 0,488 | 0,558 | 0,540 | 0,430 | 0,426 | 0,298 | 0,643 | 0,798 | 0,591 | 0,717 | 0,776 | 1,000 | 0,357 | 0,597 | 0,541 | 0,455 | 0,683 |
| NNa | 0,620 | 0,552 | 0,594 | 0,547 | 0,417 | 0,334 | 0,335 | 0,527 | 0,440 | 0,631 | 0,582 | 0,553 | 0,357 | 1,000 | 0,503 | 0,477 | 0,599 | 0,617 |
| 3NPh | 0,456 | 0,416 | 0,435 | 0,409 | 0,465 | 0,306 | 0,266 | 0,759 | 0,518 | 0,587 | 0,562 | 0,640 | 0,597 | 0,503 | 1,000 | 0,915 | 0,461 | 0,701 |
| 9NPh | 0,412 | 0,406 | 0,467 | 0,424 | 0,496 | 0,288 | 0,210 | 0,753 | 0,513 | 0,595 | 0,519 | 0,585 | 0,541 | 0,477 | 0,915 | 1,000 | 0,475 | 0,686 |
| 1NPyr | 0,632 | 0,494 | 0,590 | 0,643 | 0,548 | 0,408 | 0,555 | 0,608 | 0,457 | 0,534 | 0,642 | 0,544 | 0,455 | 0,599 | 0,461 | 0,475 | 1,000 | 0,679 |
| 3NFI | 0,658 | 0,520 | 0,587 | 0,521 | 0,404 | 0,313 | 0,317 | 0,721 | 0,659 | 0,567 | 0,665 | 0,692 | 0,683 | 0,617 | 0,701 | 0,686 | 0,679 | 1,000 |

En la Tabla IV.24 puede observarse la composición de los tres primeros factores (aquellos cuyo valor propio es superior a la unidad). En la Figura IV.58 puede observarse gráficamente esta contribución.

Tabla IV.24. Composición de los nuevos factores correspondientes a los PAH's y NPAH's en los PUFs

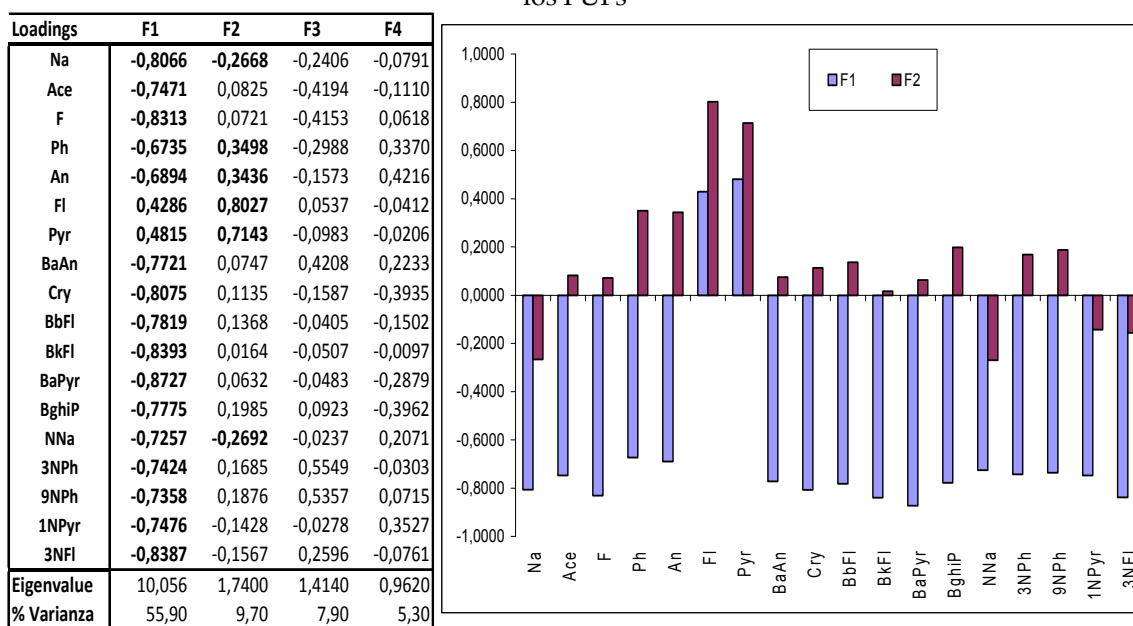


Figura IV.58- Composición de los nuevos factores correspondientes a los PAH's y derivados en los PUFs

Al representar el Factor 2 frente al factor 1 se observan los componentes predominantes en cada cuadrante y zona del gráfico.

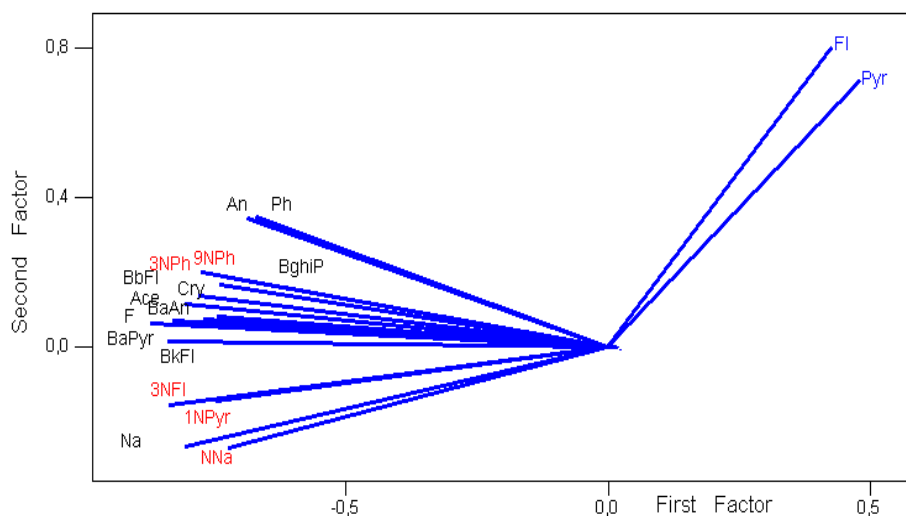


Figura IV.59. Representación de los dos primeros factores: F2 frente a F1.

Tal y como se observaba en la Tabla IV.24, vemos que el fluoranteno y el pireno contribuyen positivamente, tanto al factor 1 como al 2. Las contribuciones al factor 2 también son más claramente observables.

En la Tabla IV.25 se ha recogido la composición ("scores") de los cuatro nuevos factores. Al representar los dos primeros se obtiene el gráfico bidimensional donde se

observa perfectamente la agrupación de la muestras en función de su composición y de la época del año. Para mayor facilidad hemos resaltado los valores en la Tabla IV.25.

Al representar los “scores” de los dos primeros factores (Fig. IV.60), se observa cómo se agrupan los objetos, es decir las distintas muestras en cada zona del gráfico, pudiendo relacionar esta agrupación con el predominio de cada componente en dicha zona.

Tabla IV.25. Composición (scores) de los nuevos factores

| Fecha | Sample | F1 | F2 | F3 | F4 |
|------------|--------|---------|---------|---------|---------|
| 28/01/2008 | 1 | -1,7460 | 0,6122 | -0,6682 | -2,3038 |
| 30/01/2008 | 3 | -1,4162 | 0,5245 | 0,1754 | -2,0504 |
| 05/02/2008 | 6 | -1,8172 | 0,7051 | -2,2391 | -0,7239 |
| 07/02/2008 | 8 | -1,1833 | 0,0144 | 0,3797 | -0,3299 |
| 13/02/2008 | 10 | -1,2044 | -0,6941 | 2,7266 | -0,3985 |
| 20/02/2008 | 11 | -1,2716 | 0,7797 | 1,4797 | -0,0893 |
| 28/02/2008 | 13 | -1,5239 | -0,1285 | 1,4605 | 0,8155 |
| 03/03/2008 | 15 | -0,4762 | -0,3516 | 1,4207 | 1,8973 |
| 11/03/2008 | 17 | -0,3426 | -1,4121 | 2,0086 | 1,4595 |
| 17/03/2008 | 19 | -0,1461 | -0,6355 | 0,8414 | 0,6137 |
| 25/03/2008 | 21 | -0,5524 | 1,8196 | -1,3274 | -0,4732 |
| 02/04/2008 | 23 | 0,0873 | 0,3796 | -1,1220 | 2,0066 |
| 15/04/2008 | 26 | 0,1944 | 0,2008 | 0,3776 | 0,9696 |
| 22/04/2008 | 27 | 0,5015 | -0,5021 | 0,9982 | 0,8464 |
| 29/04/2008 | 29 | 0,8816 | 1,4074 | -0,4661 | -0,4172 |
| 06/05/2008 | 31 | 0,6357 | -0,0359 | 0,2792 | 0,6330 |
| 12/05/2008 | 32 | 0,7687 | -0,0475 | 0,3913 | 0,0934 |
| 21/05/2008 | 34 | 0,8466 | -0,4042 | 0,2718 | -0,2001 |
| 29/05/2008 | 36 | 1,0514 | 0,0436 | -0,0406 | 0,1681 |
| 03/06/2008 | 38 | 1,0571 | 0,7724 | 0,1516 | 0,1649 |
| 12/06/2008 | 40 | 0,9749 | 0,7593 | -0,0579 | 0,3629 |
| 18/06/2008 | 42 | 0,6978 | 0,2423 | 0,6771 | 0,2808 |
| 26/06/2008 | 44 | 1,0694 | 1,1507 | 0,2695 | -0,5196 |
| 01/07/2008 | 46 | 1,0726 | 1,2388 | -0,3018 | -0,1973 |
| 09/07/2008 | 48 | 0,8797 | 1,0284 | 0,2927 | -0,1133 |
| 17/07/2008 | 50 | 1,0596 | 1,4623 | 0,4353 | -0,2191 |
| 22/07/2008 | 52 | 0,9650 | 1,2791 | 0,4722 | 0,2965 |
| 31/07/2008 | 54 | 1,1892 | 1,1444 | 0,4403 | -0,4893 |
| 06/08/2008 | 56 | 1,0081 | 0,0835 | 0,8795 | -0,3210 |
| 12/08/2008 | 58 | 1,0415 | 0,9561 | 0,2283 | -0,1154 |
| 20/08/2008 | 60 | 0,9699 | 1,2050 | 0,5779 | -1,0681 |
| 28/08/2008 | 62 | 0,8648 | 0,5499 | 0,1067 | -1,2478 |
| 02/09/2008 | 64 | 0,9976 | -0,5868 | -0,1093 | -0,8862 |
| 11/09/2008 | 66 | 0,8409 | -0,2419 | -0,9002 | -0,3274 |
| 17/09/2008 | 68 | 0,9738 | -1,1800 | -0,1446 | -0,2110 |
| 25/09/2008 | 70 | 0,7883 | -1,2934 | -0,6471 | -0,3144 |
| 30/09/2008 | 72 | 0,8330 | -2,1407 | -0,2805 | -0,0963 |
| 09/10/2008 | 74 | 0,5907 | -0,8518 | -1,2865 | 0,2983 |
| 16/10/2008 | 76 | 0,3957 | -1,8245 | -1,0127 | 0,3759 |
| 23/10/2008 | 77 | 0,5407 | -2,2105 | -0,6224 | -0,1341 |
| 29/10/2008 | 80 | 0,1751 | -0,5535 | -1,9080 | -0,1655 |
| 06/11/2008 | 82 | 0,2248 | -1,7348 | -1,0549 | 0,0275 |
| 12/11/2008 | 84 | -0,0095 | -1,5077 | -1,1709 | 0,1383 |
| 20/11/2008 | 86 | 0,0050 | -1,3818 | -0,7407 | 0,1291 |
| 24/11/2008 | 87 | -0,0488 | 0,4371 | -0,3976 | 1,6287 |
| 04/12/2008 | 88 | -1,1660 | 1,2727 | -0,2350 | 3,2193 |
| 18/12/2008 | 91 | -1,8232 | 0,8980 | -2,1357 | 2,2180 |
| 22/12/2008 | 92 | -1,5583 | -1,1669 | 1,1022 | -0,3113 |
| 07/01/2009 | 93 | -0,9098 | -0,3910 | 1,4109 | -1,4170 |
| 14/01/2009 | 95 | -0,7434 | -0,4167 | 0,8733 | -1,3014 |
| 21/01/2009 | 97 | -1,0772 | -0,1122 | 0,5475 | -0,7447 |
| 28/01/2009 | 99 | -1,0625 | -0,1048 | -0,6398 | -0,5007 |
| 11/02/2009 | 102 | -1,6589 | 0,9023 | 0,2589 | 0,9150 |
| 19/02/2009 | 104 | -1,3668 | -0,6063 | -1,0094 | -1,1861 |
| 26/02/2009 | 106 | -1,0779 | 0,6479 | -1,0164 | -0,6850 |

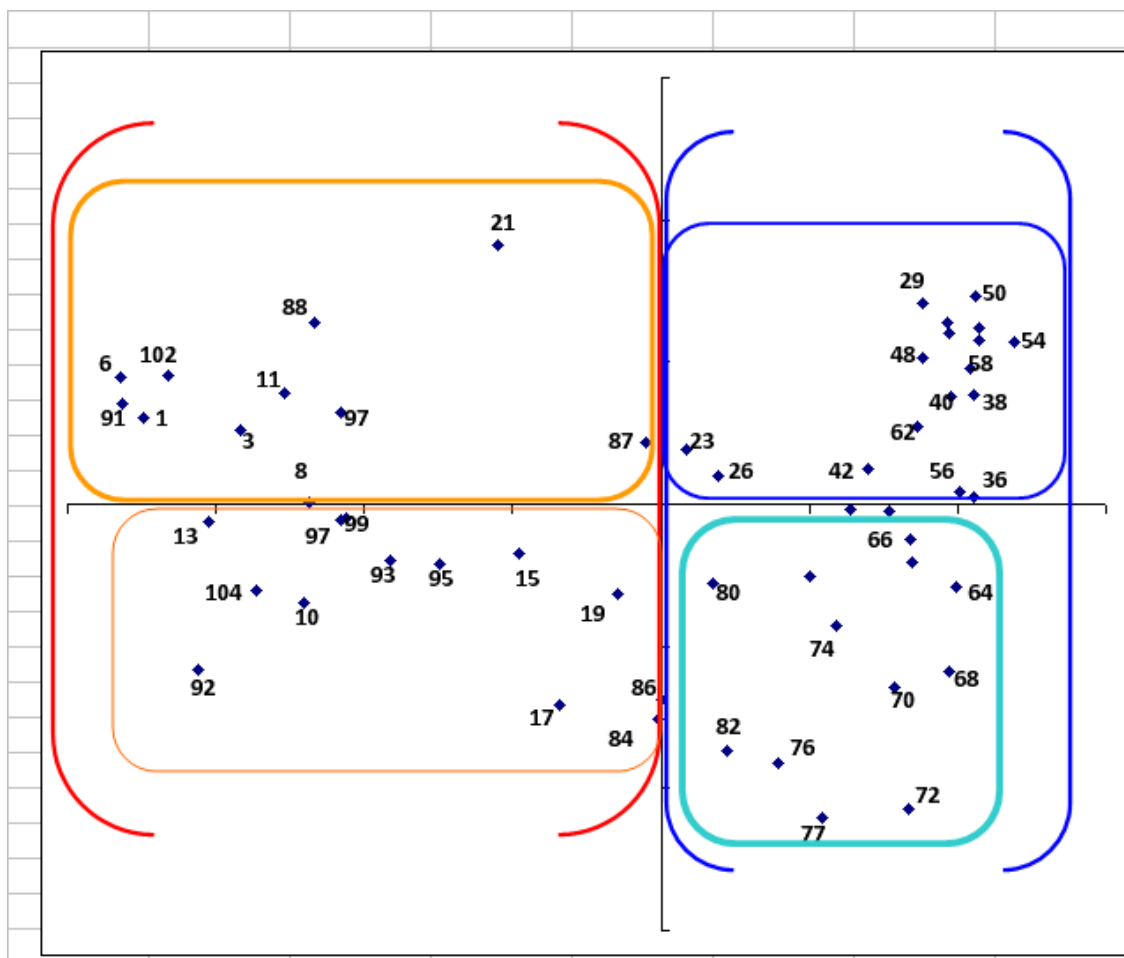


Figura IV.60. Representación de los "scores" de los dos primeros factores

En la parte izquierda del diagrama (formas naranjas y rojas), aparecen las muestras correspondientes a los meses de noviembre-diciembre-enero-marzo. Podemos asignar también en este caso, al eje 1 dos componentes, una debida a la presencia de diversos PAH's y otra claramente estacional. En la parte de la derecha aparecen las muestras de abril a octubre.

Si en lugar del análisis en factores utilizamos toda la información disponible, mediante un análisis clúster, observamos en la Figura IV.61 el gráfico obtenido para las variables. Vemos que las agrupaciones coinciden con las que se observaban en el gráfico de los "loadings". En la parte izquierda aparecen agrupados el pireno y el fluoranteno, se observa también la agrupación de antraceno y fenantreno y la misma disposición de los derivados nitrados.

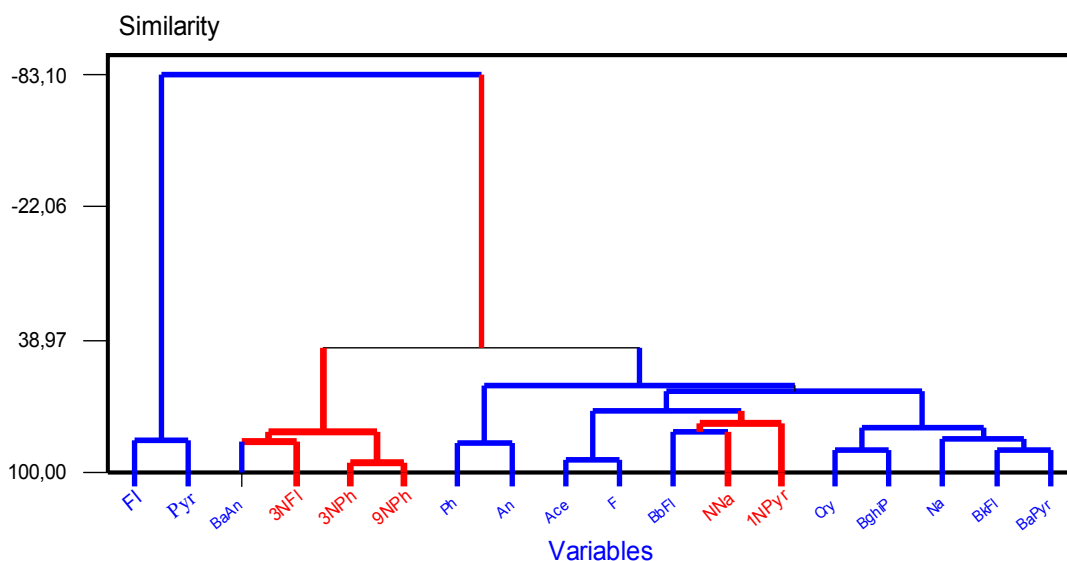


Figura IV.61. Dendrograma de los PAH's y sus derivados nitrados en los PUFs

El clúster de los objetos, Figura IV.62, muestra también una serie de agrupaciones de las que puede deducirse una variación estacional clara, apareciendo en el clúster de la izquierda las muestras de enero a marzo y en el de la derecha el resto, correspondientes a los meses más cálidos.

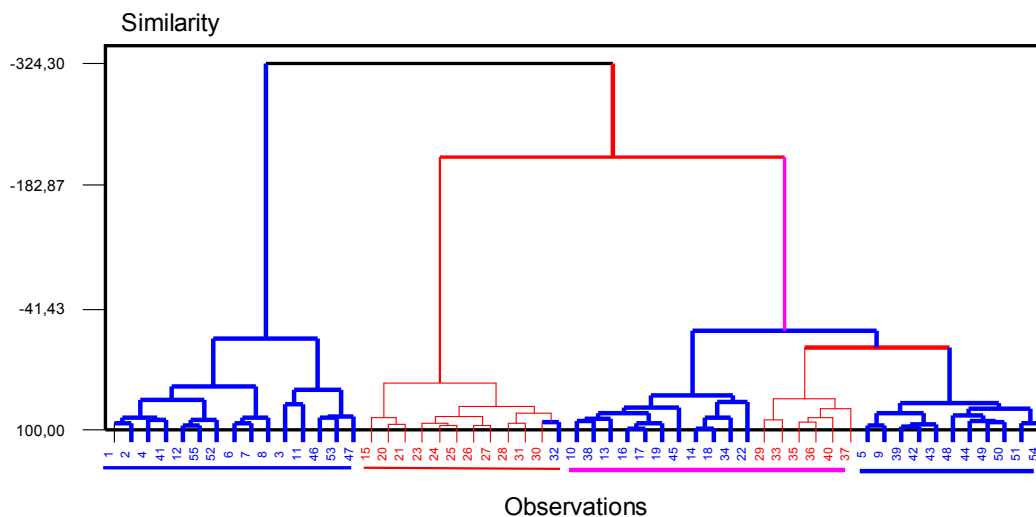


Figura IV.62. Dendrograma de los objetos en los PUFs

3.2 COMPORTAMIENTO DE LOS PAH'S EN RELACION CON LOS PARAMETROS FISICO-QUIMICOS

Para este caso puede verse en la Tabla IV.26 la matriz de correlación.

Tabla IV.26. Matriz de correlación entre los PAH's y los diferentes parámetros físico-químicos

| | T | P | RH | SR | PM2,5 | PM10 | O3 | NO | N ₂ O _x | SO ₂ | Na | Ace | F | Ph | An | Fl | Pyr | BaAn | Cry | BbFl | BkFl | BaPyr | BghiP |
|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------------------------------|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| T | 1 | -0,229 | -0,676 | 0,882 | 0,0096 | 0,3841 | 0,5587 | -0,524 | -0,172 | -0,483 | -0,72 | -0,56 | -0,643 | -0,634 | -0,574 | -0,451 | -0,502 | -0,534 | -0,624 | -0,594 | -0,661 | -0,726 | -0,519 |
| P | -0,229 | 1 | 0,1728 | -0,267 | 0,3983 | 0,1509 | -0,367 | 0,4581 | 0,3774 | 0,5375 | 0,4071 | 0,363 | 0,4167 | 0,3462 | 0,1105 | 0,306 | 0,2166 | 0,1696 | 0,4028 | 0,4533 | 0,3612 | 0,3483 | 0,2693 |
| RH | -0,676 | 0,1728 | 1 | -0,782 | 0,2279 | -0,192 | -0,686 | 0,5285 | 0,2252 | 0,2828 | 0,5267 | 0,4484 | 0,5871 | 0,5621 | 0,5025 | 0,3606 | 0,4133 | 0,5028 | 0,4778 | 0,4584 | 0,4246 | 0,5118 | 0,334 |
| SR | 0,882 | -0,267 | -0,782 | 1 | -0,105 | 0,2915 | 0,6792 | -0,548 | -0,22 | -0,498 | -0,716 | -0,523 | -0,634 | -0,631 | -0,546 | -0,349 | -0,388 | -0,565 | -0,544 | -0,578 | -0,645 | -0,683 | -0,47 |
| PM2,5 | 0,0096 | 0,3983 | 0,2279 | -0,105 | 1 | 0,7577 | -0,511 | 0,6831 | 0,854 | 0,5488 | 0,2001 | 0,3353 | 0,2383 | 0,0726 | -0,01 | 0,0642 | -0,033 | 0,0553 | 0,2865 | 0,3947 | 0,0801 | 0,2599 | 0,1119 |
| PM10 | 0,3841 | 0,1509 | -0,192 | 0,2915 | 0,7577 | 1 | -0,212 | 0,3785 | 0,6726 | 0,2573 | -0,085 | 0,0762 | -0,042 | -0,185 | -0,268 | -0,083 | -0,237 | -0,15 | 0,1043 | 0,0045 | -0,245 | -0,104 | -0,04 |
| O3 | 0,5587 | -0,367 | -0,686 | 0,6792 | -0,511 | -0,212 | 1 | -0,837 | -0,668 | -0,649 | -0,594 | -0,583 | -0,641 | -0,553 | -0,362 | -0,395 | -0,33 | -0,392 | -0,604 | -0,585 | -0,501 | -0,587 | -0,433 |
| NO | -0,524 | 0,4581 | 0,5285 | -0,548 | 0,6831 | 0,3785 | -0,837 | 1 | 0,8115 | 0,8395 | 0,5869 | 0,6881 | 0,6448 | 0,4816 | 0,3695 | 0,4589 | 0,2975 | 0,4179 | 0,6477 | 0,718 | 0,4647 | 0,6597 | 0,448 |
| NO ₂ | -0,172 | 0,3774 | 0,2252 | -0,22 | 0,854 | 0,6726 | -0,668 | 0,8115 | 1 | 0,6818 | 0,3198 | 0,4815 | 0,3878 | 0,2127 | 0,1247 | 0,2463 | 0,0965 | 0,2224 | 0,4962 | 0,5316 | 0,284 | 0,4303 | 0,3419 |
| SO ₂ | -0,483 | 0,5375 | 0,2828 | -0,498 | 0,5488 | 0,2573 | -0,649 | 0,8395 | 0,6818 | 1 | 0,5967 | 0,6267 | 0,5312 | 0,3916 | 0,3087 | 0,3186 | 0,2298 | 0,3108 | 0,5589 | 0,7087 | 0,4923 | 0,7078 | 0,415 |
| Na | -0,72 | 0,4071 | 0,5267 | -0,716 | 0,2001 | -0,085 | -0,594 | 0,5869 | 0,3198 | 0,5967 | 1 | 0,6339 | 0,7204 | 0,6569 | 0,4774 | 0,4265 | 0,4505 | 0,4639 | 0,6569 | 0,5191 | 0,6917 | 0,744 | 0,5901 |
| Ace | -0,56 | 0,363 | 0,4484 | -0,523 | 0,3353 | 0,0762 | -0,583 | 0,6881 | 0,4815 | 0,6267 | 0,6339 | 1 | 0,8808 | 0,6875 | 0,4855 | 0,4921 | 0,4527 | 0,3896 | 0,6687 | 0,6748 | 0,5556 | 0,6585 | 0,4882 |
| F | -0,643 | 0,4167 | 0,5871 | -0,634 | 0,2383 | -0,042 | -0,641 | 0,6448 | 0,3878 | 0,5312 | 0,7204 | 0,8808 | 1 | 0,8693 | 0,6143 | 0,6258 | 0,5628 | 0,5051 | 0,7129 | 0,6691 | 0,6481 | 0,6525 | 0,5582 |
| Ph | -0,634 | 0,3462 | 0,5621 | -0,631 | 0,0726 | -0,185 | -0,553 | 0,4816 | 0,2127 | 0,3916 | 0,6569 | 0,6875 | 0,8693 | 1 | 0,7643 | 0,662 | 0,7506 | 0,5376 | 0,594 | 0,543 | 0,7529 | 0,6245 | 0,5404 |
| An | -0,574 | 0,1105 | 0,5025 | -0,546 | -0,01 | -0,268 | -0,362 | 0,3695 | 0,1247 | 0,3087 | 0,4774 | 0,4855 | 0,6143 | 0,7643 | 1 | 0,4783 | 0,6285 | 0,5647 | 0,4478 | 0,5201 | 0,6553 | 0,6254 | 0,4296 |
| Fl | -0,451 | 0,306 | 0,3606 | -0,349 | 0,0642 | -0,083 | -0,395 | 0,4589 | 0,2463 | 0,3186 | 0,4265 | 0,4921 | 0,6258 | 0,662 | 0,4783 | 1 | 0,561 | 0,2944 | 0,481 | 0,4653 | 0,3866 | 0,3832 | 0,4259 |
| Pyr | -0,502 | 0,2166 | 0,4133 | -0,388 | -0,033 | -0,237 | -0,33 | 0,2975 | 0,0965 | 0,2298 | 0,4505 | 0,4527 | 0,5628 | 0,7506 | 0,6285 | 0,561 | 1 | 0,3217 | 0,3664 | 0,2928 | 0,526 | 0,4157 | 0,2975 |
| BaAn | -0,534 | 0,1696 | 0,5028 | -0,565 | 0,0553 | -0,15 | -0,392 | 0,4179 | 0,2224 | 0,3108 | 0,4639 | 0,3896 | 0,5051 | 0,5376 | 0,5647 | 0,2944 | 0,3217 | 1 | 0,4965 | 0,5086 | 0,6131 | 0,5627 | 0,6425 |
| Cry | -0,624 | 0,4028 | 0,4778 | -0,544 | 0,2865 | 0,1043 | -0,604 | 0,6477 | 0,4962 | 0,5589 | 0,6569 | 0,6687 | 0,7129 | 0,594 | 0,4478 | 0,481 | 0,3664 | 0,4965 | 1 | 0,6459 | 0,6191 | 0,7913 | 0,7981 |
| BbFl | -0,594 | 0,4533 | 0,4584 | -0,578 | 0,3947 | 0,0045 | -0,585 | 0,718 | 0,5316 | 0,7087 | 0,5191 | 0,6748 | 0,6691 | 0,543 | 0,5201 | 0,4653 | 0,2928 | 0,5086 | 0,6459 | 1 | 0,6126 | 0,7443 | 0,5915 |
| BkFl | -0,661 | 0,3612 | 0,4246 | -0,645 | 0,0801 | -0,245 | -0,501 | 0,4647 | 0,284 | 0,4923 | 0,6917 | 0,5556 | 0,6481 | 0,7529 | 0,6553 | 0,3866 | 0,526 | 0,6131 | 0,6191 | 0,6126 | 1 | 0,8015 | 0,7171 |
| BaPyr | -0,726 | 0,3483 | 0,5118 | -0,683 | 0,2599 | -0,104 | -0,587 | 0,6597 | 0,4303 | 0,7078 | 0,744 | 0,6585 | 0,6525 | 0,6245 | 0,6254 | 0,3832 | 0,4157 | 0,5627 | 0,7913 | 0,7443 | 0,8015 | 1 | 0,7757 |
| BghiP | -0,519 | 0,2693 | 0,334 | -0,47 | 0,1119 | -0,04 | -0,433 | 0,448 | 0,3419 | 0,415 | 0,5901 | 0,4882 | 0,5582 | 0,5404 | 0,4296 | 0,4259 | 0,2975 | 0,6425 | 0,7981 | 0,5915 | 0,7171 | 0,7757 | 1 |

Como en los casos anteriores, existe una correlación elevada entre muchos de los factores que aparecen en la Tabla. En la Tabla IV.27 pueden observarse la composición de los factores con valor propio superior a la unidad, y el porcentaje de la varianza que explica cada uno de ellos.

Puede verse cómo al primer factor contribuyen negativamente: temperatura, radiación solar y O₃, como se ha venido observando en casos anteriores. Positivamente contribuyen el resto de las variables originales. En cuanto al factor 2, su composición es bastante diferente, contribuyendo ahora negativamente la temperatura, la presión atmosférica, la radiación solar, la materia particulada, los contaminantes químicos, mientras que lo hacen positivamente los PAH's además de la humedad relativa y la concentración de ozono (Figura IV.63)

Tabla IV.27.- Composición de los cuatro primeros factores

| Loadings | F1 | F2 | F3 | F4 |
|-----------------|--------|--------|--------|--------|
| T | -0,793 | -0,349 | -0,227 | 0,198 |
| P | 0,480 | -0,299 | -0,172 | 0,178 |
| RH | 0,679 | 0,175 | 0,157 | -0,568 |
| SR | -0,788 | -0,253 | -0,319 | 0,349 |
| PM2,5 | 0,364 | -0,843 | -0,032 | -0,143 |
| PM10 | -0,016 | -0,885 | -0,153 | 0,052 |
| O3 | -0,783 | 0,290 | -0,083 | 0,358 |
| NO | 0,812 | -0,482 | 0,013 | -0,154 |
| NO ₂ | 0,550 | -0,759 | -0,020 | -0,002 |
| SO ₂ | 0,730 | -0,431 | 0,100 | 0,065 |
| Na | 0,812 | 0,095 | 0,095 | 0,007 |
| Ace | 0,805 | -0,097 | -0,209 | 0,028 |
| F | 0,874 | 0,082 | -0,265 | -0,027 |
| Ph | 0,820 | 0,315 | -0,360 | -0,012 |
| An | 0,678 | 0,398 | -0,177 | -0,006 |
| Fl | 0,604 | 0,143 | -0,530 | 0,033 |
| Pyr | 0,572 | 0,368 | -0,526 | -0,089 |
| BaAn | 0,642 | 0,233 | 0,270 | 0,138 |
| Cry | 0,821 | -0,077 | 0,083 | 0,263 |
| BbFl | 0,807 | -0,141 | 0,097 | 0,131 |
| BkFl | 0,801 | 0,260 | 0,100 | 0,268 |
| BaPyr | 0,875 | 0,051 | 0,248 | 0,224 |
| BghiP | 0,717 | 0,096 | 0,222 | 0,510 |
| Eigenvalue | 11,736 | 3,476 | 1,301 | 1,192 |
| % Varianza | 51 | 15,1 | 5,7 | 5,2 |

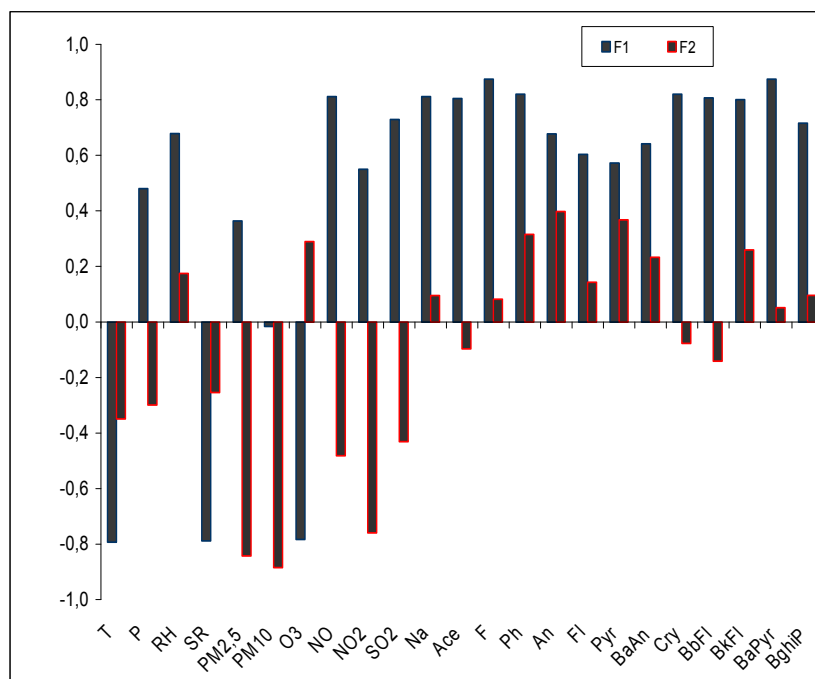


Figura IV.63- Cargas de los dos primeros factores

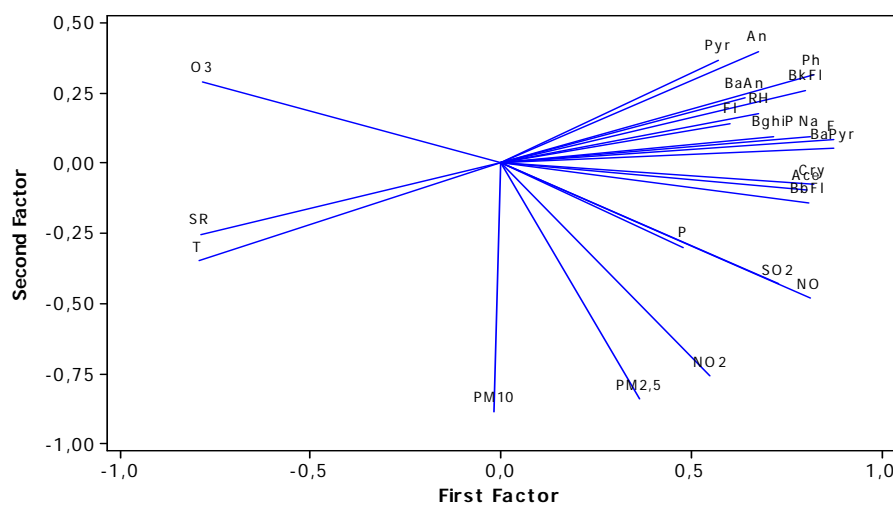


Figura IV.64. Representación de los dos primeros factores

Parece claro que ambos factores tienen un componente “estacional” y otro relacionado con la “contaminación”, y por tanto al representar uno frente a otro se ve en cada cuadrante la contribución de distintos componentes, Figura IV.64. Efectivamente, se observa que observarse cómo en la parte de la derecha predominan factores físico-químicos (T, SR y O₃), además de Fl y Pyr. Los parámetros de la contaminación química aparecen en la parte superior izquierda y los PAH’s en la parte inferior izquierda.

Como consecuencia de todo ello, al representar los “scores” de los dos primeros factores se observa el agrupamiento de las muestras en función de su “contaminación” por los PAH’s, lo que hace que se subdividan en las que provienen de los meses cálidos (menos contaminadas) y los meses fríos (más contaminadas) (Tabla IV.28 y Figura IV.65).

Los dendrogramas de las variables (Figura IV.66) y las muestras (Figura IV.67) vienen a confirmar estas observaciones.

Tabla IV.28.- Composición (scores) de los nuevos factores

| Sample | F1 | F2 | F3 | F4 |
|--------|---------|---------|---------|---------|
| 1 | 1,9349 | -1,8326 | -0,1036 | 1,6546 |
| 3 | 1,6945 | -2,2329 | 0,2406 | 1,0727 |
| 6 | 1,8711 | -0,2050 | -2,0156 | -0,5371 |
| 8 | 1,1547 | -0,0995 | -0,4228 | 0,8430 |
| 10 | 0,5751 | 0,9105 | 1,5748 | 1,2463 |
| 11 | 1,0909 | 0,1401 | 1,2628 | -0,3249 |
| 13 | 1,0708 | 0,4878 | 0,8737 | 0,5390 |
| 15 | -0,0216 | -0,3532 | 0,1405 | -0,4477 |
| 17 | -0,3267 | 1,0175 | 0,5232 | -0,1178 |
| 19 | -0,2310 | 0,3931 | 0,6385 | -0,1387 |
| 21 | 0,5522 | 0,9157 | -0,4318 | 1,5895 |
| 23 | 0,0687 | 1,1823 | -2,6035 | 0,3132 |
| 26 | -0,2638 | 0,7671 | -1,9599 | 0,3995 |
| 27 | -0,7589 | 0,3735 | 0,4302 | -0,3220 |
| 29 | -0,8845 | 0,2215 | 0,7901 | 0,6657 |
| 31 | -0,8743 | -0,4589 | 0,2168 | -0,0265 |
| 32 | -0,8380 | -0,2964 | 0,7442 | -0,8879 |
| 34 | -0,6332 | -0,2512 | 0,5617 | -1,3258 |
| 36 | -0,8992 | 0,4989 | 0,2773 | -1,1670 |
| 38 | -1,0039 | 0,7915 | -0,6446 | 0,1065 |
| 40 | -0,9338 | 0,3649 | -0,8256 | -0,0082 |
| 42 | -1,0255 | -0,4817 | 0,0989 | 0,5558 |
| 44 | -0,9429 | -1,2476 | -1,2353 | 0,8355 |
| 46 | -0,9139 | -0,8328 | -1,6997 | 0,7947 |
| 48 | -0,8058 | -1,1808 | -1,2082 | 0,2994 |
| 50 | -1,0476 | -0,7645 | -0,3990 | 0,5338 |
| 52 | -1,2951 | -0,2984 | -0,3771 | 1,4393 |
| 54 | -1,1722 | -1,0219 | 0,3002 | 0,5656 |
| 56 | -1,1633 | -0,8551 | -0,2344 | 0,3892 |
| 58 | -1,0125 | 0,8074 | 0,1141 | -0,5288 |
| 60 | -1,0224 | -0,0625 | 0,1640 | 1,0655 |
| 62 | -0,8558 | -0,1079 | 0,5648 | 0,8644 |
| 64 | -0,7942 | -0,7454 | 0,3527 | -0,0207 |
| 66 | -0,4588 | -0,0500 | -0,7878 | -0,6051 |
| 68 | -0,7448 | -1,4621 | 0,4435 | -0,8800 |
| 70 | -0,8510 | 0,1800 | 0,7010 | -0,0733 |
| 72 | -0,9438 | -0,4583 | 1,2784 | -0,2392 |
| 74 | -0,4782 | 1,1621 | -0,4856 | -0,2370 |
| 76 | 0,0519 | -1,8726 | -0,1531 | -1,8120 |
| 77 | -0,5053 | 0,1701 | 1,2485 | -0,6180 |
| 80 | 0,2104 | 1,2009 | -1,6653 | -0,8099 |
| 82 | 0,3666 | -0,1346 | -0,6577 | -2,0285 |
| 84 | 0,3419 | 0,2108 | -0,2309 | -1,4270 |
| 86 | 0,0201 | 0,7091 | 1,0622 | -0,6963 |
| 87 | 0,2767 | 1,2446 | -0,8404 | -0,9025 |
| 88 | 1,2851 | 1,0377 | -0,5873 | -2,6282 |
| 91 | 2,1371 | -0,1687 | -1,3782 | -1,0001 |
| 92 | 1,8336 | -2,8271 | 0,4389 | -0,4061 |
| 93 | 0,3349 | 1,5549 | 2,1231 | 1,0215 |
| 95 | 1,1798 | -0,4980 | 2,2291 | -1,8088 |
| 97 | 0,6687 | 1,5584 | 0,7669 | 0,9980 |
| 99 | 0,9992 | 1,7349 | 0,7516 | -0,1375 |
| 102 | 1,2661 | 1,7395 | -0,5245 | 1,7458 |
| 104 | 1,3115 | -0,4494 | 0,6525 | 1,4456 |
| 106 | 1,4056 | -0,1253 | -0,0928 | 1,1785 |

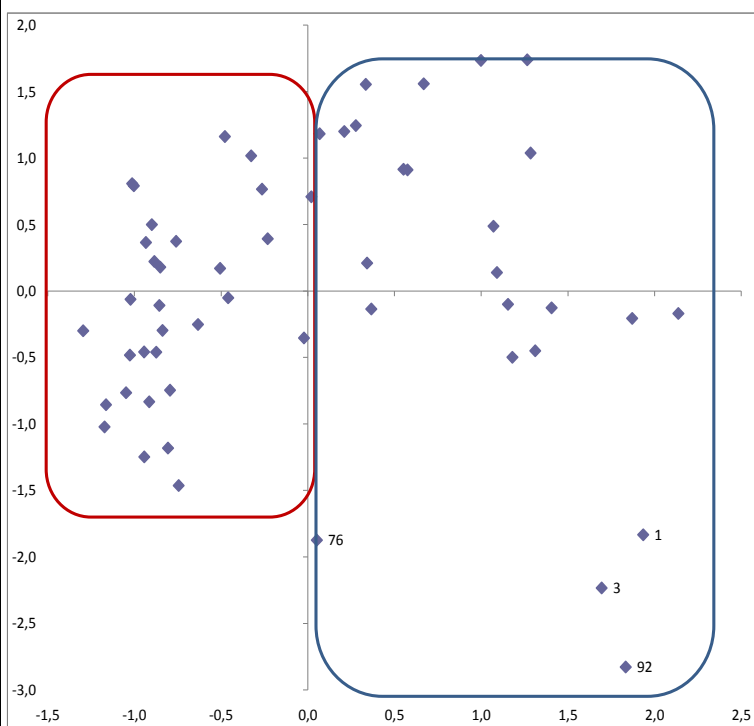


Figura IV.65-Representación de los scores de los dos primeros factores

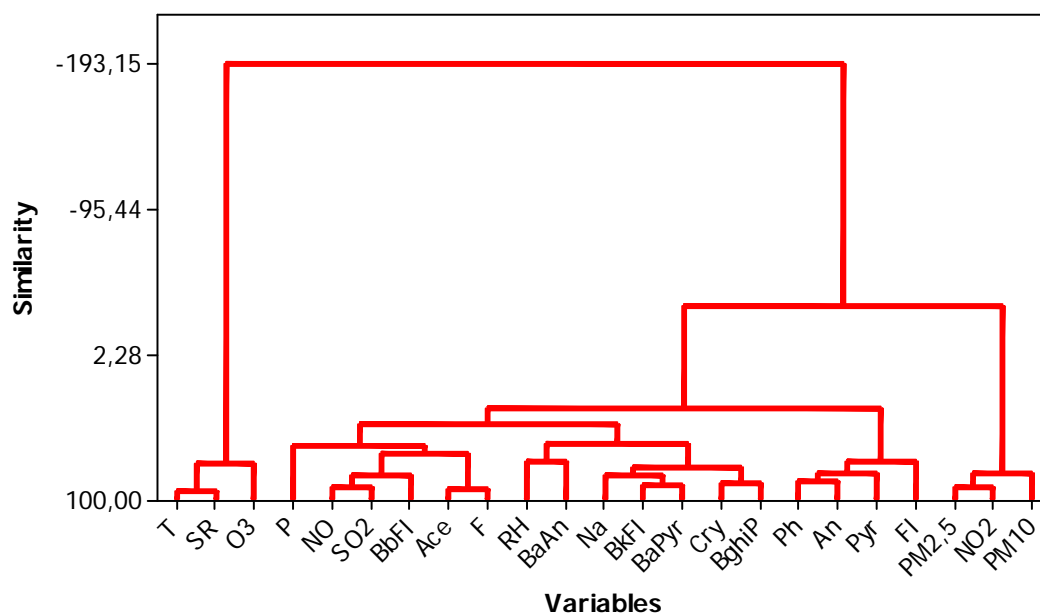


Figura IV.66. Dendrograma de las variables

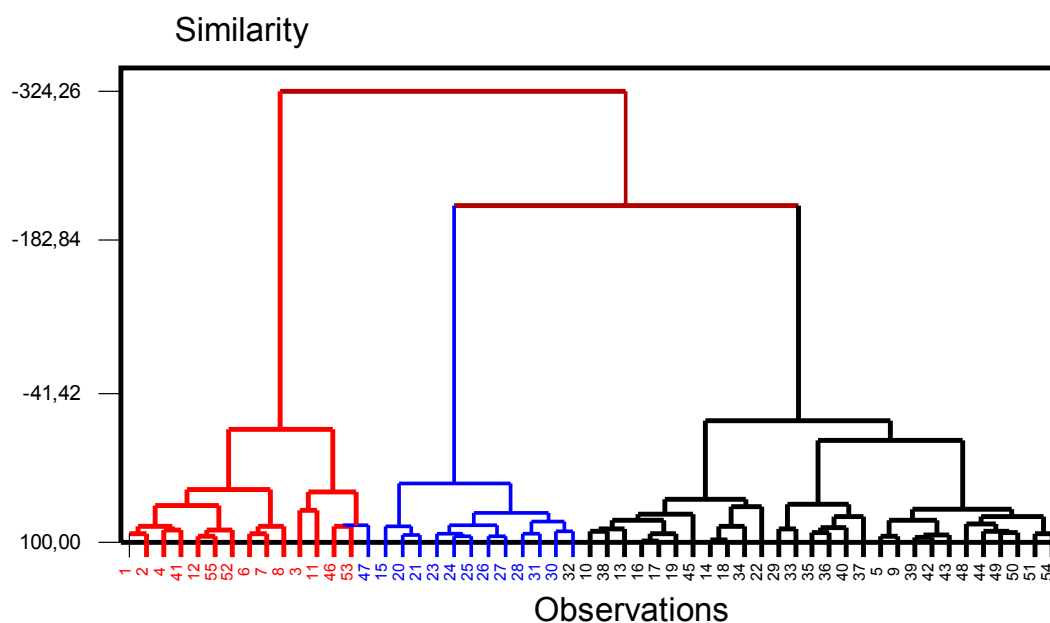


Figura IV.67. Dendrograma de las muestras

3.3 COMPORTAMIENTO DE LOS NPAH's EN RELACIÓN CON LOS PARAMETROS FISICO-QUÍMICOS EN LOS PUFs

La Tabla IV.29 muestra la matriz de correlación. De nuevo pueden observarse elevados valores que siguiendo la metodología ya expuesta nos van a permitir encontrar la forma de reducir la dimensionalidad y hacer más visible la información contenida en la tabla de datos originales.

Tabla IV.29. Matriz de correlación

| | T | P | RH | SR | PM2,5 | PM10 | O3 | NO | NO ₂ | N ₂ O _x | SO ₂ | NNa | 3NPh | 9NPh | 1NPyr | 3NFI |
|-------------------------------|---------------|---------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-----------------|-------------------------------|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| T | 1,000 | -0,229 | -0,676 | 0,882 | 0,011 | 0,384 | 0,559 | -0,525 | -0,173 | -0,419 | -0,483 | -0,611 | -0,457 | -0,482 | -0,576 | -0,660 |
| P | -0,229 | 1,000 | 0,172 | -0,267 | 0,398 | 0,150 | -0,366 | 0,458 | 0,377 | 0,449 | 0,537 | 0,472 | 0,275 | 0,287 | 0,504 | 0,405 |
| RH | -0,676 | 0,172 | 1,000 | -0,782 | 0,226 | -0,193 | -0,686 | 0,528 | 0,225 | 0,441 | 0,282 | 0,516 | 0,340 | 0,376 | 0,414 | 0,476 |
| SR | 0,882 | -0,267 | -0,782 | 1,000 | -0,103 | 0,292 | 0,679 | -0,548 | -0,220 | -0,452 | -0,497 | -0,642 | -0,441 | -0,449 | -0,562 | -0,660 |
| PM2,5 | 0,011 | 0,398 | 0,226 | -0,103 | 1,000 | 0,758 | -0,510 | 0,682 | 0,854 | 0,777 | 0,549 | 0,358 | 0,205 | 0,211 | 0,121 | 0,168 |
| PM10 | 0,384 | 0,150 | -0,193 | 0,292 | 0,758 | 1,000 | -0,211 | 0,378 | 0,672 | 0,504 | 0,258 | 0,060 | 0,001 | 0,006 | -0,068 | -0,047 |
| O3 | 0,559 | -0,366 | -0,686 | 0,679 | -0,510 | -0,211 | 1,000 | -0,837 | -0,668 | -0,813 | -0,649 | -0,587 | -0,340 | -0,336 | -0,552 | -0,539 |
| NO | -0,525 | 0,458 | 0,528 | -0,548 | 0,682 | 0,378 | -0,837 | 1,000 | 0,811 | 0,977 | 0,839 | 0,634 | 0,476 | 0,455 | 0,571 | 0,537 |
| NO ₂ | -0,173 | 0,377 | 0,225 | -0,220 | 0,854 | 0,672 | -0,668 | 0,811 | 1,000 | 0,918 | 0,682 | 0,472 | 0,356 | 0,340 | 0,285 | 0,347 |
| N ₂ O _x | -0,419 | 0,449 | 0,441 | -0,452 | 0,777 | 0,504 | -0,813 | 0,977 | 0,918 | 1,000 | 0,820 | 0,604 | 0,454 | 0,433 | 0,492 | 0,492 |
| SO ₂ | -0,483 | 0,537 | 0,282 | -0,497 | 0,549 | 0,258 | -0,649 | 0,839 | 0,682 | 0,820 | 1,000 | 0,639 | 0,484 | 0,382 | 0,491 | 0,511 |
| NNa | -0,611 | 0,472 | 0,516 | -0,642 | 0,358 | 0,060 | -0,587 | 0,634 | 0,472 | 0,604 | 0,639 | 1,000 | 0,503 | 0,477 | 0,599 | 0,617 |
| 3NPh | -0,457 | 0,275 | 0,340 | -0,441 | 0,205 | 0,001 | -0,340 | 0,476 | 0,356 | 0,454 | 0,484 | 0,503 | 1,000 | 0,915 | 0,462 | 0,700 |
| 9NPh | -0,482 | 0,287 | 0,376 | -0,449 | 0,211 | 0,006 | -0,336 | 0,455 | 0,340 | 0,433 | 0,382 | 0,477 | 0,915 | 1,000 | 0,475 | 0,686 |
| 1NPyr | -0,576 | 0,504 | 0,414 | -0,562 | 0,121 | -0,068 | -0,552 | 0,571 | 0,285 | 0,492 | 0,491 | 0,599 | 0,462 | 0,475 | 1,000 | 0,679 |
| 3NFI | -0,660 | 0,405 | 0,476 | -0,660 | 0,168 | -0,047 | -0,539 | 0,537 | 0,347 | 0,492 | 0,511 | 0,617 | 0,700 | 0,686 | 0,679 | 1,000 |

En la Tabla IV.30 se presentan las cargas de los cuatro nuevos factores (o componentes principales) cuyo valor propio es superior a la unidad, dos de las cuales aparecen en la Figura IV.68.

Se han marcado también con color azul aquellos componentes que contribuyen de forma positiva y en rojo los que lo hacen negativamente.

Tabla IV.30.- Cargas de los cuatro primeros factores

| Loadings | F1 | F2 | F3 | F4 |
|-------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| T | 0,689 | 0,586 | 0,206 | 0,040 |
| P | -0,551 | 0,120 | 0,158 | 0,685 |
| RH | -0,639 | -0,376 | -0,420 | -0,286 |
| SR | 0,733 | 0,519 | 0,299 | 0,075 |
| PM2,5 | -0,580 | 0,721 | -0,049 | -0,106 |
| PM10 | -0,217 | 0,881 | 0,119 | -0,110 |
| O3 | 0,844 | -0,067 | 0,372 | 0,082 |
| NO | -0,917 | 0,255 | -0,137 | -0,033 |
| NO ₂ | -0,728 | 0,613 | 0,001 | -0,121 |
| N ₂ O _x | -0,889 | 0,399 | -0,092 | -0,067 |
| SO ₂ | -0,818 | 0,202 | 0,000 | 0,203 |
| NNa | -0,793 | -0,142 | -0,013 | 0,164 |
| 3NPh | -0,660 | -0,238 | 0,618 | -0,257 |
| 9NPh | -0,648 | -0,258 | 0,605 | -0,282 |
| 1NPyr | -0,700 | -0,291 | 0,090 | 0,370 |
| 3NFI | -0,761 | -0,351 | 0,281 | 0,022 |
| Eigenvalue | 8,205 | 3,062 | 1,35 | 0,96 |
| % Var | 51,30 | 19,10 | 8,40 | 6,00 |

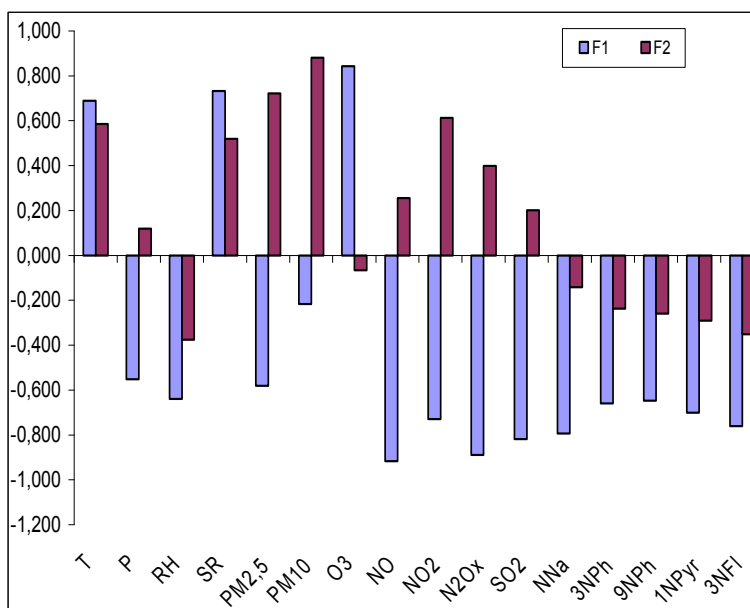


Figura IV.68.- Composición de los dos primeros factores

La representación del segundo frente al primero (Figura IV.69) produce un gráfico que tiene una serie de rasgos comunes con los obtenidos previamente. Así los parámetros estacionales T, SR y O₃ se agrupan en la parte derecha (factor 1 positivo), mientras que la Humedad Relativa y la Presión se encuentran en el sector opuesto. Vemos que aparecen en el cuadrante superior izquierdo la materia particulada (PM₁₀ y PM_{2.5}), también aparecen juntos los restantes factores contaminantes, óxidos de nitrógeno y azufre. Finalmente en el cuadrante inferior izquierdo aparecen todos los derivados nitrados de los PAH's.

Como era previsible, a la vista de estos resultados, cuando se representan los "scores" (o contribución de los objetos), las muestras se agrupan en distintos cuadrantes siguiendo la composición de las cargas (Tabla IV.31).

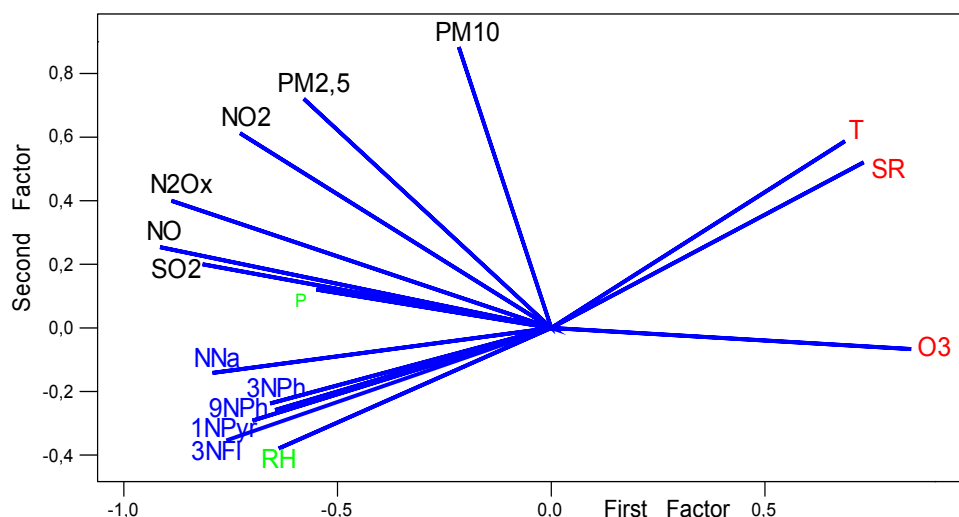


Figura IV.69. Representación bidimensional de las cargas (loadings) dos primeros factores o componentes principales

En la parte derecha la Figura IV.70 aparecen las muestras “más contaminadas”, que corresponden siempre a meses de invierno. En la parte izquierda del diagrama se encuentran las muestras “menos contaminadas”, que a su vez se separan en función de las variables meteorológicas.

También parecer observarse una evolución de izquierda a derecha según la línea negra.

Tabla IV.31.- Representación de los "scores" de los dos primeros factores

| Date | Sample | F1 | F2 | F3 | F4 |
|------------|--------|---------|---------|---------|---------|
| 28/01/2008 | 1 | -2,0042 | 1,2463 | 0,6184 | 0,9402 |
| 30/01/2008 | 3 | -2,0892 | 1,6589 | 0,4985 | 0,2743 |
| 05/02/2008 | 6 | -1,3662 | -0,1940 | 0,0342 | -0,2733 |
| 07/02/2008 | 8 | -1,1913 | -0,2327 | 0,7770 | 1,3820 |
| 13/02/2008 | 10 | -0,6751 | -1,6290 | 2,2022 | 0,0615 |
| 20/02/2008 | 11 | -1,0688 | -0,5932 | 0,4085 | -2,0878 |
| 28/02/2008 | 13 | -1,1348 | -0,9706 | 0,4591 | 0,0789 |
| 03/03/2008 | 15 | -0,7120 | -0,0572 | 1,2524 | -0,1200 |
| 11/03/2008 | 17 | 0,0349 | -1,2601 | 1,4537 | -0,0667 |
| 17/03/2008 | 19 | -0,0607 | -0,5448 | 0,3773 | -0,4166 |
| 25/03/2008 | 21 | 0,5422 | -0,2167 | -0,3811 | -0,9036 |
| 02/04/2008 | 23 | 0,4797 | -0,5046 | -0,1361 | 2,2351 |
| 15/04/2008 | 26 | 0,3359 | -0,2928 | 1,1292 | 0,1088 |
| 22/04/2008 | 27 | 0,5043 | -0,4028 | 0,3377 | -0,0550 |
| 29/04/2008 | 29 | 1,0861 | 0,1449 | -0,5932 | -0,6292 |
| 06/05/2008 | 31 | 0,5605 | 0,4520 | 0,3051 | -0,1283 |
| 12/05/2008 | 32 | 0,5166 | 0,2248 | -0,3646 | -1,4299 |
| 21/05/2008 | 34 | 0,4123 | 0,2626 | -1,0931 | -1,4511 |
| 29/05/2008 | 36 | 0,7985 | -0,3548 | -0,9680 | -0,9857 |
| 03/06/2008 | 38 | 1,2410 | -0,3695 | 0,1509 | 0,1468 |
| 12/06/2008 | 40 | 1,0402 | -0,0210 | 0,2012 | 0,5210 |
| 18/06/2008 | 42 | 0,7169 | 0,5814 | 0,8719 | -0,0627 |
| 26/06/2008 | 44 | 0,9209 | 1,8868 | 0,8724 | -0,2846 |
| 01/07/2008 | 46 | 1,0234 | 1,6187 | 0,6378 | -0,2378 |
| 09/07/2008 | 48 | 0,4700 | 1,5199 | 0,9534 | -0,3906 |
| 17/07/2008 | 50 | 0,8240 | 1,0105 | 0,8529 | -0,0626 |
| 22/07/2008 | 52 | 1,0552 | 0,4718 | 1,6823 | 1,4428 |
| 31/07/2008 | 54 | 0,8345 | 1,1715 | 0,6120 | 0,1104 |
| 06/08/2008 | 56 | 0,8157 | 1,1515 | 1,1840 | -0,8192 |
| 12/08/2008 | 58 | 1,1735 | -0,6254 | -0,2229 | -0,9160 |
| 20/08/2008 | 60 | 1,0817 | 0,3538 | 0,7542 | 0,0075 |
| 28/08/2008 | 62 | 1,0204 | 0,3875 | 0,0809 | 0,1855 |
| 02/09/2008 | 64 | 0,6448 | 0,9823 | -0,6026 | -0,1183 |
| 11/09/2008 | 66 | 0,6956 | 0,4485 | -1,3367 | -0,0023 |
| 17/09/2008 | 68 | 0,2587 | 1,6193 | -0,8700 | -0,9407 |
| 25/09/2008 | 70 | 0,9718 | -0,1627 | -0,3781 | 0,8327 |
| 30/09/2008 | 72 | 0,5540 | 0,2802 | -0,8205 | 1,2177 |
| 09/10/2008 | 74 | 0,9342 | -0,9884 | -0,8463 | 1,7947 |
| 16/10/2008 | 76 | -0,6669 | 1,8299 | -1,7992 | -0,0152 |
| 23/10/2008 | 77 | 0,4275 | -0,4934 | -1,0374 | 1,0932 |
| 29/10/2008 | 80 | 0,5609 | -0,7820 | -1,4501 | -0,8011 |
| 06/11/2008 | 82 | -0,6026 | -0,0431 | -2,4029 | 0,5096 |
| 12/11/2008 | 84 | -0,4547 | -0,8172 | -1,7072 | 1,6143 |
| 20/11/2008 | 86 | 0,0780 | -1,1111 | -0,9143 | 1,3458 |
| 24/11/2008 | 87 | -0,0618 | -1,2408 | -0,4819 | 1,5341 |
| 04/12/2008 | 88 | -1,1393 | -1,0210 | -0,7483 | -2,3737 |
| 18/12/2008 | 91 | -1,8571 | 0,3033 | -0,9753 | 0,4139 |
| 22/12/2008 | 92 | -3,0331 | 1,6398 | 0,9980 | 0,4313 |
| 07/01/2009 | 93 | -0,0516 | -2,0717 | 1,3376 | -1,3771 |
| 14/01/2009 | 95 | -1,5463 | -0,1510 | -1,1315 | -2,0017 |
| 21/01/2009 | 97 | -0,0142 | -1,6825 | 0,9543 | -1,2229 |
| 28/01/2009 | 99 | -0,2283 | -1,6821 | -1,0094 | -0,4536 |
| 11/02/2009 | 102 | -0,6446 | -1,5730 | 1,3423 | 1,2195 |
| 19/02/2009 | 104 | -1,1429 | 0,3019 | -0,3107 | 0,6729 |
| 26/02/2009 | 106 | -0,8686 | 0,5409 | -0,7582 | 0,4525 |

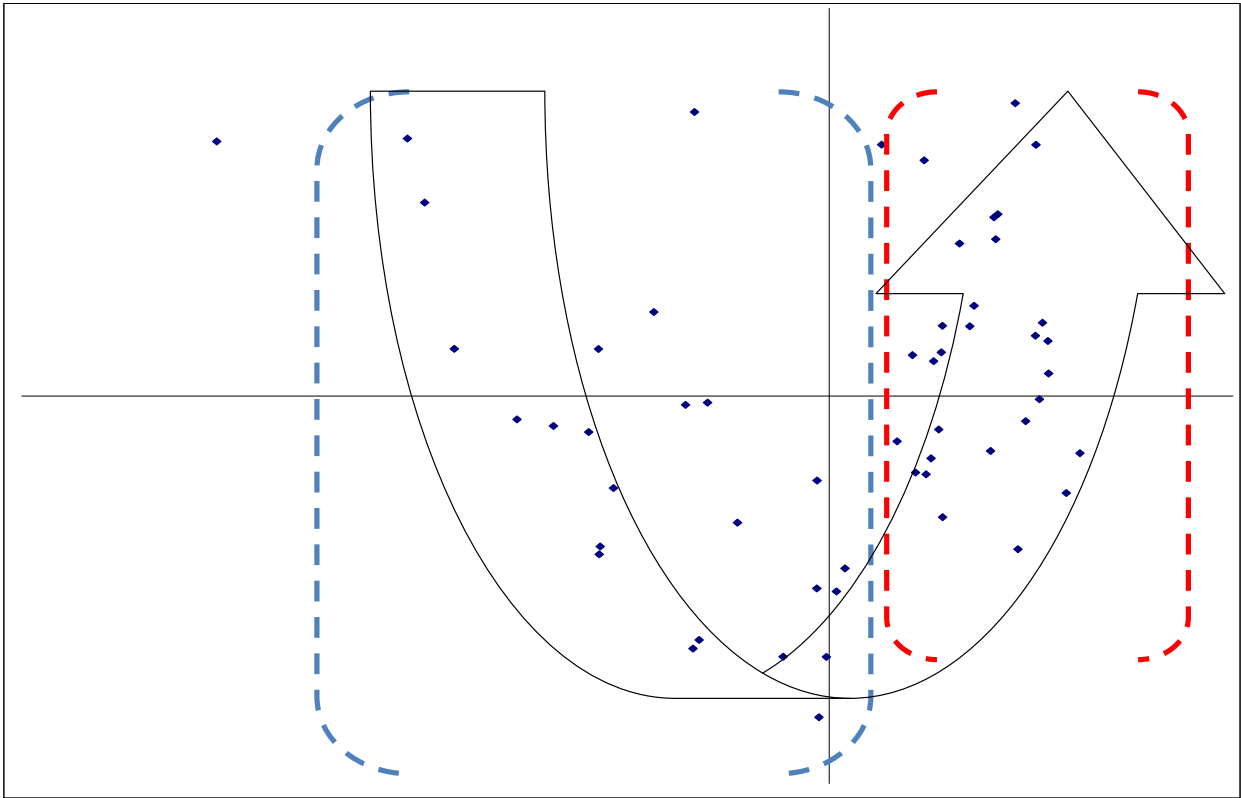


Figura IV.70.- Representación de los "scores" de los dos primeros factores

El análisis clúster, representado en las Figuras IV.71-72 viene a confirmar estas observaciones.

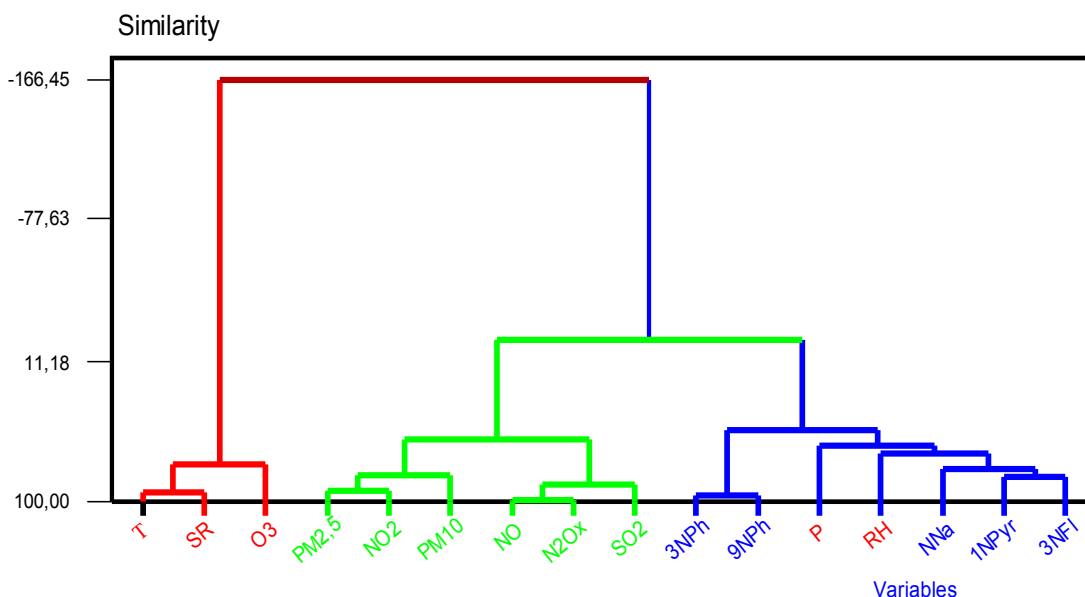


Figura IV.71. Clúster de las variables (derivados nitrados-parámetros físico-químicos)

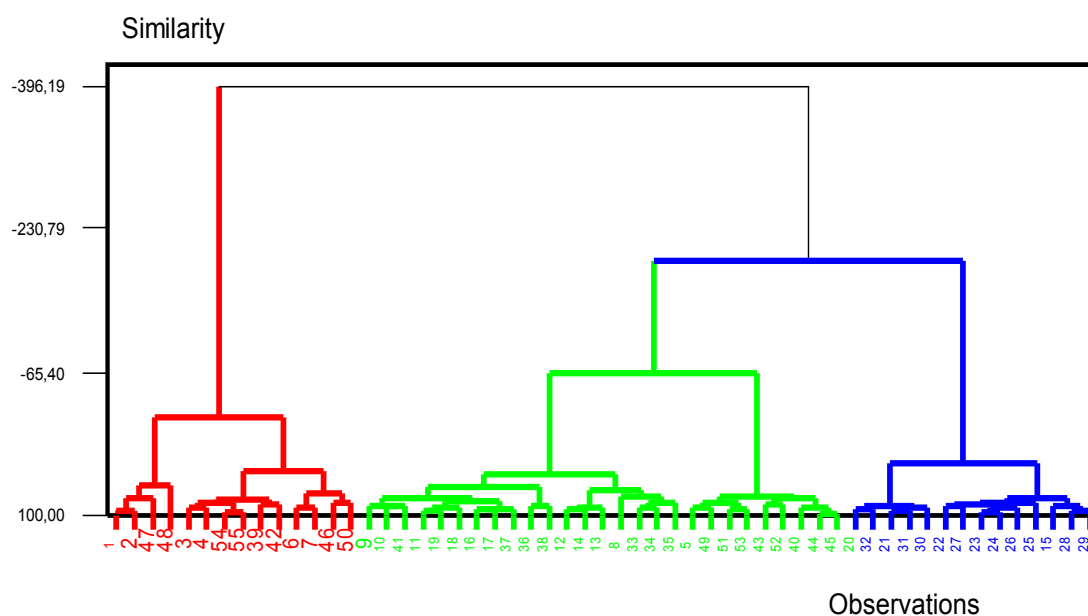


Figura IV.72. Clúster de las observaciones (objetos)

3.4 COMPORTAMIENTO DE TODOS LOS PARAMETROS EN LOS PUF.

Finalmente se utiliza toda la tabla en conjunto para comprobar si se mantienen las correlaciones antes halladas o se pueden deducir nuevas observaciones. Ahora la matriz de correlación como vemos es de 29x29, Tabla IV.32.

Tabla IV.32. Matriz de correlación de todas las variables controladas

| | T | P | RH | SR | PM2,5 | PM10 | O3 | NO | NO ₂ | SO ₂ | Na | Ace | F | Ph | An | Fl | Pyr | BaAn | Cry | BbFl | BkFl | BaPyr | BghiP | NNa | 3NPh | 9NPh | 1NPyr | 3NFI |
|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-----------------|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| T | 1,000 | -0,229 | -0,676 | 0,882 | 0,010 | 0,384 | 0,559 | -0,524 | -0,172 | -0,483 | -0,720 | -0,560 | -0,643 | -0,634 | -0,574 | -0,451 | -0,502 | -0,534 | -0,624 | -0,594 | -0,661 | -0,726 | -0,519 | -0,611 | -0,457 | -0,482 | -0,576 | -0,660 |
| P | -0,229 | 1,000 | 0,173 | -0,267 | 0,398 | 0,151 | -0,367 | 0,458 | 0,377 | 0,537 | 0,407 | 0,363 | 0,417 | 0,346 | 0,110 | 0,306 | 0,217 | 0,170 | 0,403 | 0,453 | 0,361 | 0,348 | 0,269 | 0,474 | 0,276 | 0,287 | 0,504 | 0,406 |
| RH | -0,676 | 0,173 | 1,000 | -0,782 | 0,228 | -0,192 | -0,686 | 0,529 | 0,225 | 0,283 | 0,527 | 0,448 | 0,587 | 0,562 | 0,503 | 0,361 | 0,413 | 0,503 | 0,478 | 0,458 | 0,425 | 0,512 | 0,334 | 0,516 | 0,340 | 0,376 | 0,414 | 0,476 |
| SR | 0,882 | -0,267 | -0,782 | 1,000 | -0,105 | 0,291 | 0,679 | -0,548 | -0,220 | -0,498 | -0,716 | -0,523 | -0,634 | -0,631 | -0,546 | -0,349 | -0,388 | -0,565 | -0,544 | -0,578 | -0,645 | -0,683 | -0,470 | -0,642 | -0,441 | -0,449 | -0,562 | -0,661 |
| PM2,5 | 0,010 | 0,398 | 0,228 | -0,105 | 1,000 | 0,758 | -0,511 | 0,683 | 0,854 | 0,549 | 0,200 | 0,335 | 0,238 | 0,073 | -0,010 | 0,064 | -0,033 | 0,055 | 0,287 | 0,395 | 0,080 | 0,260 | 0,112 | 0,359 | 0,206 | 0,212 | 0,122 | 0,169 |
| PM10 | 0,384 | 0,151 | -0,192 | 0,291 | 0,758 | 1,000 | -0,212 | 0,379 | 0,673 | 0,257 | -0,085 | 0,076 | -0,042 | -0,185 | -0,268 | -0,083 | -0,237 | -0,150 | 0,104 | 0,004 | -0,245 | -0,104 | -0,040 | 0,060 | 0,001 | 0,006 | -0,067 | -0,047 |
| O3 | 0,559 | -0,367 | -0,686 | 0,679 | -0,511 | -0,212 | 1,000 | -0,837 | -0,668 | -0,649 | -0,594 | -0,583 | -0,641 | -0,553 | -0,362 | -0,395 | -0,330 | -0,392 | -0,604 | -0,585 | -0,501 | -0,587 | -0,433 | -0,587 | -0,340 | -0,336 | -0,552 | -0,539 |
| NO | -0,524 | 0,458 | 0,529 | -0,548 | 0,683 | 0,379 | -0,837 | 1,000 | 0,812 | 0,840 | 0,587 | 0,688 | 0,645 | 0,482 | 0,370 | 0,459 | 0,297 | 0,418 | 0,648 | 0,718 | 0,465 | 0,660 | 0,448 | 0,634 | 0,476 | 0,455 | 0,571 | 0,537 |
| NO ₂ | -0,172 | 0,377 | 0,225 | -0,220 | 0,854 | 0,673 | -0,668 | 0,812 | 1,000 | 0,682 | 0,320 | 0,481 | 0,388 | 0,213 | 0,125 | 0,246 | 0,096 | 0,222 | 0,496 | 0,532 | 0,284 | 0,430 | 0,342 | 0,472 | 0,356 | 0,340 | 0,285 | 0,347 |
| SO ₂ | -0,483 | 0,537 | 0,283 | -0,498 | 0,549 | 0,257 | -0,649 | 0,840 | 0,682 | 1,000 | 0,597 | 0,627 | 0,531 | 0,392 | 0,309 | 0,319 | 0,230 | 0,311 | 0,559 | 0,709 | 0,492 | 0,708 | 0,415 | 0,640 | 0,484 | 0,382 | 0,491 | 0,511 |
| Na | -0,720 | 0,407 | 0,527 | -0,716 | 0,200 | -0,085 | -0,594 | 0,587 | 0,320 | 0,597 | 1,000 | 0,634 | 0,720 | 0,657 | 0,477 | 0,427 | 0,451 | 0,464 | 0,657 | 0,519 | 0,692 | 0,744 | 0,590 | 0,620 | 0,456 | 0,412 | 0,632 | 0,658 |
| Ace | -0,560 | 0,363 | 0,448 | -0,523 | 0,335 | 0,076 | -0,583 | 0,688 | 0,481 | 0,627 | 0,634 | 1,000 | 0,881 | 0,687 | 0,485 | 0,492 | 0,453 | 0,390 | 0,669 | 0,675 | 0,556 | 0,658 | 0,488 | 0,552 | 0,416 | 0,406 | 0,494 | 0,520 |
| F | -0,643 | 0,417 | 0,587 | -0,634 | 0,238 | -0,042 | -0,641 | 0,645 | 0,388 | 0,531 | 0,720 | 0,881 | 1,000 | 0,869 | 0,614 | 0,626 | 0,563 | 0,505 | 0,713 | 0,669 | 0,648 | 0,652 | 0,558 | 0,594 | 0,435 | 0,467 | 0,590 | 0,587 |
| Ph | -0,634 | 0,346 | 0,562 | -0,631 | 0,073 | -0,185 | -0,553 | 0,482 | 0,213 | 0,392 | 0,657 | 0,687 | 0,869 | 1,000 | 0,764 | 0,662 | 0,751 | 0,538 | 0,594 | 0,543 | 0,753 | 0,625 | 0,540 | 0,547 | 0,409 | 0,424 | 0,643 | 0,521 |
| An | -0,574 | 0,110 | 0,503 | -0,546 | -0,010 | -0,268 | -0,362 | 0,370 | 0,125 | 0,309 | 0,477 | 0,485 | 0,614 | 0,764 | 1,000 | 0,478 | 0,629 | 0,565 | 0,448 | 0,520 | 0,655 | 0,625 | 0,430 | 0,417 | 0,465 | 0,496 | 0,548 | 0,404 |
| Fl | -0,451 | 0,306 | 0,361 | -0,349 | 0,064 | -0,083 | -0,395 | 0,459 | 0,246 | 0,319 | 0,427 | 0,492 | 0,626 | 0,662 | 0,478 | 1,000 | 0,561 | 0,294 | 0,481 | 0,465 | 0,387 | 0,383 | 0,426 | 0,334 | 0,306 | 0,288 | 0,408 | 0,313 |
| Pyr | -0,502 | 0,217 | 0,413 | -0,388 | -0,033 | -0,237 | -0,330 | 0,297 | 0,096 | 0,230 | 0,451 | 0,453 | 0,563 | 0,751 | 0,629 | 0,561 | 1,000 | 0,322 | 0,366 | 0,293 | 0,526 | 0,416 | 0,298 | 0,335 | 0,266 | 0,210 | 0,555 | 0,317 |
| BaAn | -0,534 | 0,170 | 0,503 | -0,565 | 0,055 | -0,150 | -0,392 | 0,418 | 0,222 | 0,311 | 0,464 | 0,390 | 0,505 | 0,538 | 0,565 | 0,294 | 0,322 | 1,000 | 0,496 | 0,509 | 0,613 | 0,563 | 0,643 | 0,527 | 0,759 | 0,753 | 0,608 | 0,721 |
| Cry | -0,624 | 0,403 | 0,478 | -0,544 | 0,287 | 0,104 | -0,604 | 0,648 | 0,496 | 0,559 | 0,657 | 0,669 | 0,713 | 0,594 | 0,448 | 0,481 | 0,366 | 0,496 | 1,000 | 0,646 | 0,619 | 0,791 | 0,798 | 0,440 | 0,518 | 0,513 | 0,457 | 0,659 |
| BbFl | -0,594 | 0,453 | 0,458 | -0,578 | 0,395 | 0,004 | -0,585 | 0,718 | 0,532 | 0,709 | 0,519 | 0,675 | 0,669 | 0,543 | 0,520 | 0,465 | 0,293 | 0,509 | 0,646 | 1,000 | 0,613 | 0,744 | 0,591 | 0,631 | 0,587 | 0,595 | 0,534 | 0,567 |
| BkFl | -0,661 | 0,361 | 0,425 | -0,645 | 0,080 | -0,245 | -0,501 | 0,465 | 0,284 | 0,492 | 0,692 | 0,556 | 0,648 | 0,753 | 0,655 | 0,387 | 0,526 | 0,613 | 0,619 | 0,613 | 1,000 | 0,801 | 0,717 | 0,582 | 0,562 | 0,519 | 0,642 | 0,665 |
| BaPyr | -0,726 | 0,348 | 0,512 | -0,683 | 0,260 | -0,104 | -0,587 | 0,660 | 0,430 | 0,708 | 0,744 | 0,658 | 0,652 | 0,625 | 0,625 | 0,383 | 0,416 | 0,563 | 0,791 | 0,744 | 0,801 | 1,000 | 0,776 | 0,553 | 0,640 | 0,585 | 0,544 | 0,692 |
| BghiP | -0,519 | 0,269 | 0,334 | -0,470 | 0,112 | -0,040 | -0,433 | 0,448 | 0,342 | 0,415 | 0,590 | 0,488 | 0,558 | 0,540 | 0,430 | 0,426 | 0,298 | 0,643 | 0,798 | 0,591 | 0,717 | 0,776 | 1,000 | 0,357 | 0,597 | 0,541 | 0,455 | 0,683 |
| NNa | -0,611 | 0,474 | 0,516 | -0,642 | 0,359 | 0,060 | -0,587 | 0,634 | 0,472 | 0,640 | 0,620 | 0,552 | 0,594 | 0,547 | 0,417 | 0,334 | 0,335 | 0,527 | 0,440 | 0,631 | 0,582 | 0,553 | 0,357 | 1,000 | 0,503 | 0,477 | 0,599 | 0,617 |
| 3NPh | -0,457 | 0,276 | 0,340 | -0,441 | 0,206 | 0,001 | -0,340 | 0,476 | 0,356 | 0,484 | 0,456 | 0,416 | 0,435 | 0,409 | 0,465 | 0,306 | 0,266 | 0,759 | 0,518 | 0,587 | 0,562 | 0,640 | 0,597 | 0,503 | 1,000 | 0,915 | 0,461 | 0,701 |
| 9NPh | -0,482 | 0,287 | 0,376 | -0,449 | 0,212 | 0,006 | -0,336 | 0,455 | 0,340 | 0,382 | 0,412 | 0,406 | 0,467 | 0,424 | 0,496 | 0,288 | 0,210 | 0,753 | 0,513 | 0,595 | 0,519 | 0,585 | 0,541 | 0,477 | 0,915 | 1,000 | 0,475 | 0,686 |
| 1NPyr | -0,576 | 0,504 | 0,414 | -0,562 | 0,122 | -0,067 | -0,552 | 0,571 | 0,285 | 0,491 | 0,632 | 0,494 | 0,590 | 0,643 | 0,548 | 0,408 | 0,555 | 0,608 | 0,457 | 0,534 | 0,642 | 0,544 | 0,455 | 0,599 | 0,461 | 0,475 | 1,000 | 0,679 |
| 3NFI | -0,660 | 0,406 | 0,476 | -0,661 | 0,169 | -0,047 | -0,539 | 0,537 | 0,347 | 0,511 | 0,658 | 0,520 | 0,587 | 0,521 | 0,404 | 0,313 | 0,317 | 0,721 | 0,659 | 0,567 | 0,665 | 0,692 | 0,683 | 0,617 | 0,701 | 0,686 | 0,679 | 1,000 |

Como ocurría en casos anteriores, se observa una gran correlación entre las variables, lo que es confirmado con el test de Bartlett, ya que el chi-cuadrado calculado es 1709.6, mucho mayor que el valor crítico que es de 424.3 (378 grados de libertad y 95% de confianza).

Cuando se realiza el análisis de factores, se encuentra que al nuevo “factor 1”, que explica el 50.9 % de la varianza, contribuyen negativamente las variables T, SR, O₃ mientras que el resto lo hace positivamente (Figura IV.73). Parece evidente que este factor tiene claramente un componente estacional. Al factor 2, que explica el 12,5 % de la varianza de la Tabla de datos original, contribuyen negativamente una parte importante de los parámetros meteorológicos y físico-químicos, especialmente PM_{2.5} y PM₁₀ además de T, P, NO, NO₂ y SO₂, mientras que entre los que más contribuyen positivamente podemos destacar Ph, An, Pyr, BaAn y BkFl. Este factor tiene por tanto dos componentes, una estacional hacia valores negativos y otra relacionada con la contaminación de PAHs hacia valores positivos. En la Figura IV.74 se han representado en un plano bidimensional las cargas del factor 2 frente al 1, pudiendo observar cómo dividen el espacio en zonas de predominio de factores estacionales y de contaminación de PAHs y derivados nitrados. Como consecuencia de lo anterior, cuando se representan el “score” del factor 2 frente al “score” del factor 1 (Figura IV.75), se observa una primera división de las muestras en dos grandes grupos, según el factor 1 sea positivo o negativo.

A la derecha del gráfico (factor 1 positivo) aparecen todas las muestras tomadas en los meses fríos, de noviembre a marzo, caracterizadas lógicamente por una temperatura media más baja (9.7°C) que el promedio global (15.6°C) y menores valores de la radiación solar (120.2 Med.h⁻¹ frente a 178.8 Med.h⁻¹). Para el resto de los parámetros pueden comprobarse las diferencias comparando los valores globales que aparecen en la Tabla IV.34 con los que aparecen en la Tabla IV.35, donde se han subdividido las muestras según los grupos de la Figura IV.77, se han denominado meses fríos (F1 positivo) y meses cálidos (F1 negativo).

Tabla IV.33.- Cargas de los 6 primeros factores

| | F1 | F2 | F3 | F4 | F5 | F6 |
|------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| T | -0,793 | -0,336 | -0,078 | 0,322 | 0,019 | 0,114 |
| P | 0,494 | -0,299 | 0,083 | 0,139 | -0,631 | 0,165 |
| RH | 0,665 | 0,159 | 0,199 | -0,459 | 0,341 | 0,119 |
| SR | -0,788 | -0,239 | -0,080 | 0,485 | -0,019 | 0,026 |
| PM2,5 | 0,351 | -0,849 | 0,051 | -0,038 | 0,143 | 0,119 |
| PM10 | -0,018 | -0,880 | -0,030 | 0,191 | 0,164 | 0,088 |
| O3 | -0,761 | 0,301 | -0,239 | 0,289 | -0,145 | -0,003 |
| NO | 0,801 | -0,491 | 0,122 | -0,088 | 0,087 | 0,027 |
| NO2 | 0,541 | -0,765 | 0,003 | 0,056 | 0,152 | 0,012 |
| SO2 | 0,726 | -0,441 | 0,030 | -0,066 | -0,238 | -0,091 |
| Na | 0,808 | 0,086 | 0,113 | -0,118 | -0,203 | -0,169 |
| Ace | 0,780 | -0,110 | 0,242 | 0,151 | 0,048 | -0,150 |
| F | 0,852 | 0,068 | 0,284 | 0,155 | 0,065 | -0,047 |
| Ph | 0,802 | 0,303 | 0,316 | 0,240 | 0,068 | 0,104 |
| An | 0,674 | 0,391 | 0,092 | 0,186 | 0,253 | 0,184 |
| Fl | 0,577 | 0,133 | 0,350 | 0,406 | 0,117 | 0,039 |
| Pyr | 0,554 | 0,360 | 0,415 | 0,308 | 0,048 | 0,247 |
| BaAn | 0,700 | 0,242 | -0,465 | -0,004 | 0,165 | 0,235 |
| Cry | 0,804 | -0,081 | -0,052 | 0,146 | 0,069 | -0,408 |
| BbFl | 0,810 | -0,149 | -0,078 | 0,035 | -0,021 | -0,070 |
| BkFl | 0,810 | 0,256 | -0,082 | 0,095 | -0,149 | -0,099 |
| BaPyr | 0,871 | 0,045 | -0,136 | -0,005 | -0,020 | -0,313 |
| BghiP | 0,723 | 0,101 | -0,313 | 0,235 | 0,031 | -0,415 |
| NNa | 0,752 | -0,122 | 0,013 | -0,237 | -0,200 | 0,281 |
| 3NPh | 0,689 | 0,026 | -0,595 | 0,133 | 0,091 | 0,172 |
| 9NPh | 0,674 | 0,040 | -0,584 | 0,106 | 0,142 | 0,231 |
| 1NPyr | 0,745 | 0,117 | 0,032 | 0,042 | -0,298 | 0,338 |
| 3NFI | 0,797 | 0,073 | -0,350 | -0,099 | -0,155 | 0,010 |
| Eigenvalue | 14,239 | 3,507 | 1,857 | 1,301 | 1,04 | 1,03 |
| % Var | 50,90 | 12,50 | 6,60 | 4,60 | 3,70 | 3,70 |
| % Var Ac | 50,9 | 63,4 | 70 | 74,6 | 78,3 | 82 |

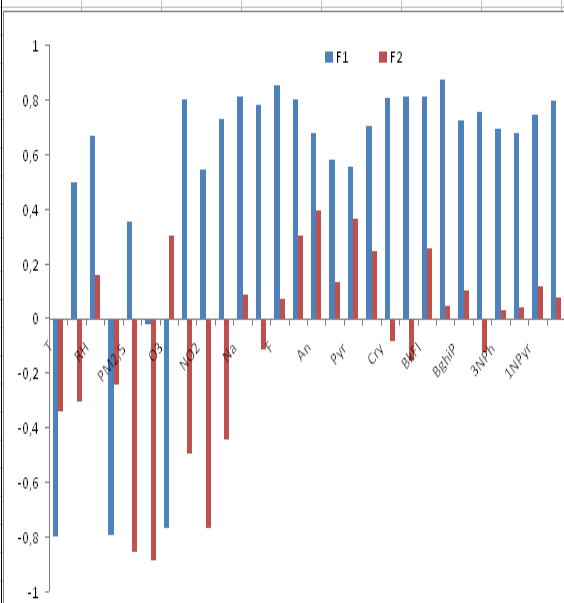


Figura IV.73-Composición de los dos primeros factores

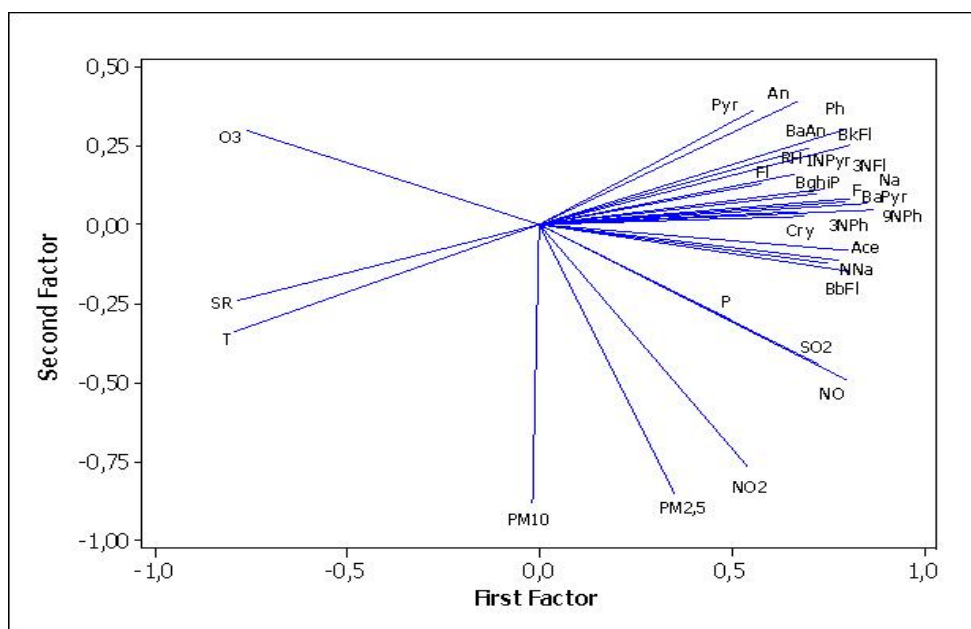


Figura IV.74. Representación de las cargas de los dos primeros factores

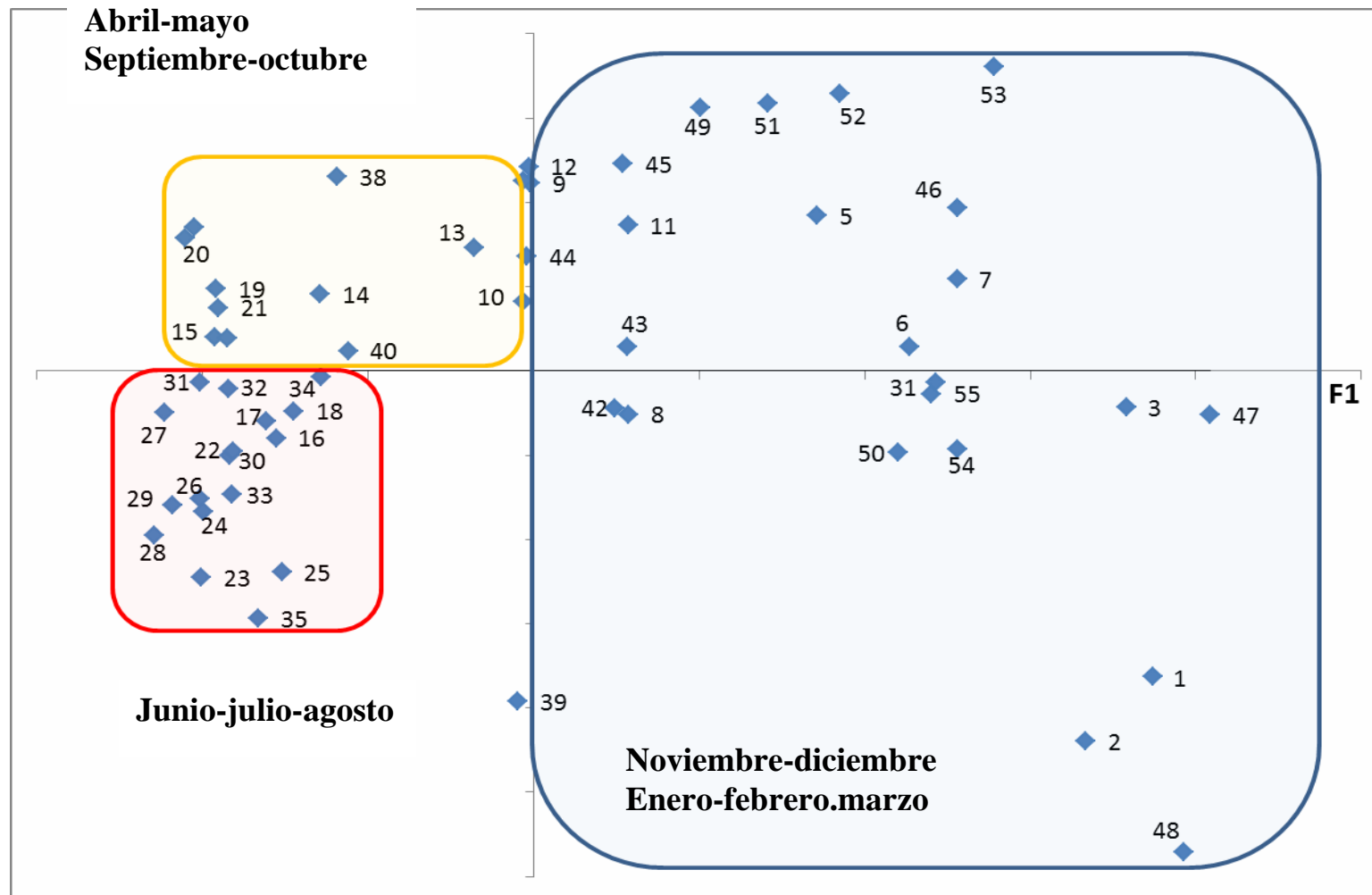


Figura IV.75. Representación de los scores de los dos primeros factores

La inclusión de las variables físico-químicas y meteorológicas, genera un dendrograma (Figura IV.76) que puede explicar muchos de los fenómenos que ocurren en la atmósfera próxima a una gran ciudad en relación con estos compuestos. Puede observarse que las agrupaciones obtenidas confirman plenamente las observaciones del análisis en factores. Así, a la izquierda de la Figura aparece un clúster que agrupa tres variables de “estacionalidad”, T, SR y O₃, teniendo muy cerca otros clústers en los que aparecen el resto de variables meteorológicas y físico-químicas, si exceptuamos la presión atmosférica y la humedad relativa, (PM₁₀-NO₂-PM_{2.5}, NO-SO₂ junto con BbFl). Por el contrario en un clúster situado a la derecha aparecen agrupados algunos de los PAHs más volátiles junto con la humedad relativa (Fl-Pyr-An-Ph). Asimismo pueden observarse agrupaciones de los nitro-PAH's.

En el clúster de los objetos (muestras, Figura IV.77) pueden observarse dos grandes agrupaciones que vienen a confirmar la variación importante de las concentraciones de PAH's y NPAH's antes explicada, de tal modo que las muestras de los meses más fríos aparecen prácticamente todas a la izquierda de la imagen, haciéndolo a la derecha las de los meses más cálidos. También pueden observarse agrupaciones que coinciden con las que ya se observaron en la Figura IV.75.

Se observa en la parte derecha un agrupamiento donde aparecen la mayor parte de los PAH's. A continuación hay otro clúster donde aparecen todos los derivados nitrados, otro con los parámetros físico-químicos y finalmente otro con temperatura (T), radiación solar (SR), concentración de ozono (O₃) junto con el fluoranteno y el pireno.

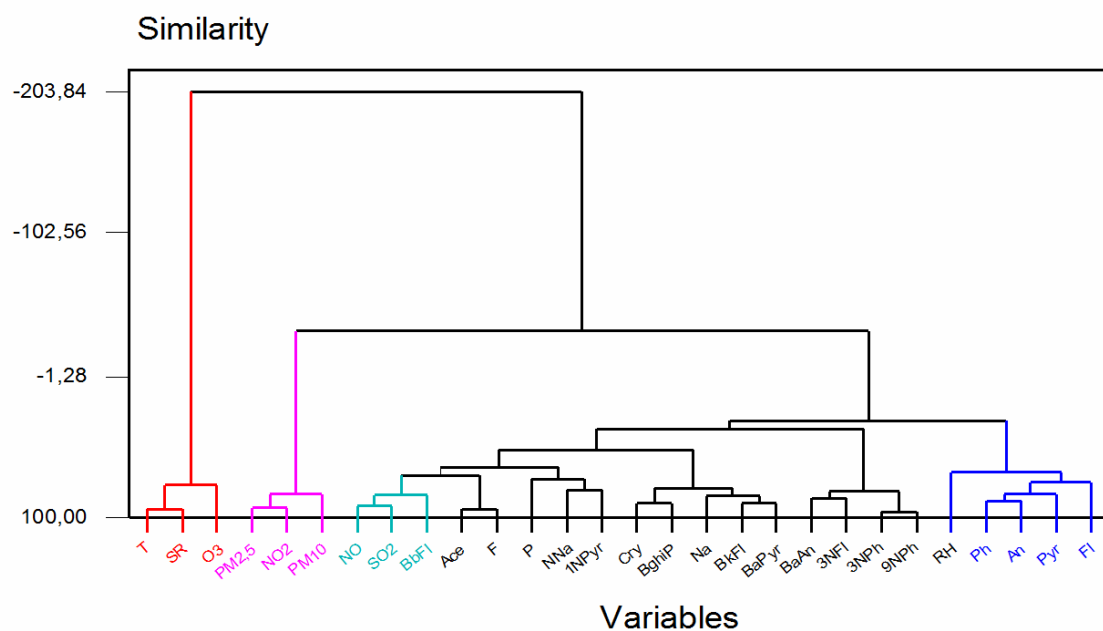


Figura IV.76. Dendrograma de los PAH's y sus derivados nitrados en los PUFs, junto con el resto de los parámetros analizados.

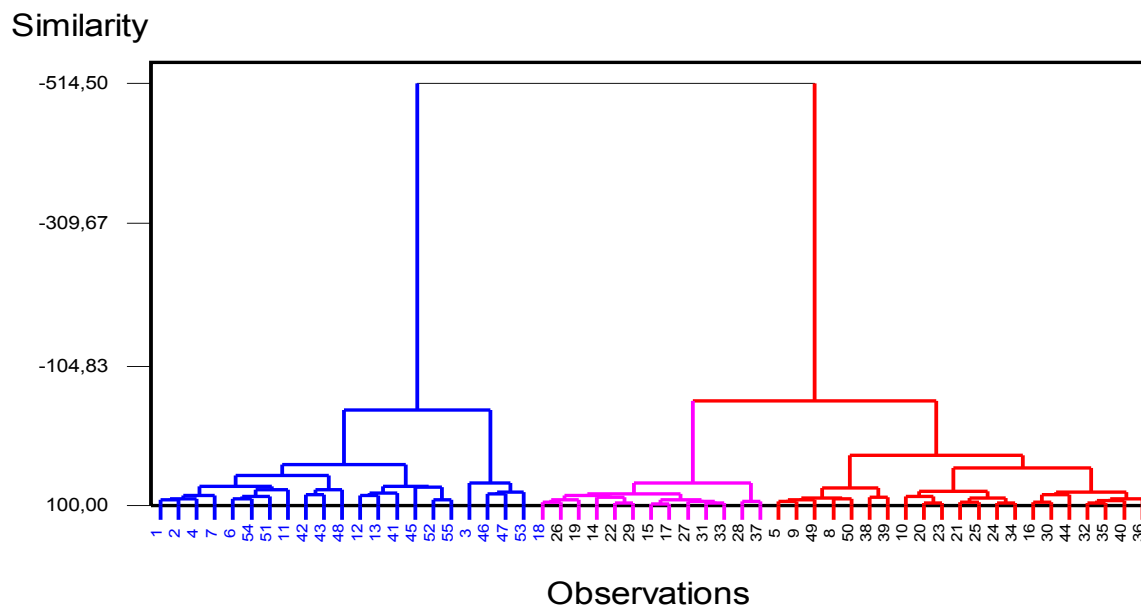


Figura IV.77. Dendrograma de los objetos

BIBLIOGRAFIA

Massart, D. L., Vandeginste, B. M. G., Deming, S. N. Michotte, Y., Kaufmann, L., 2003. Chemometrics: A textbook. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands.

Massart, D. L.. V. , Vandeginste, B. M. G., Buydens, L. M. C., 1997. Handbook of Chemometrics and Qualimetrics. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands.

Vione, D., De Gennaro, G., De Rienzo, M., Gilardoni, S., Perrone, M. G., Pozzoli, L., 2004. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere: monitoring, sources, sinks and fate II: sinks and fate. Annali Di Chimica 94, 257-268.

Massart, D.L., Vandeginste, B.M.G., Deming, S.N., Michotte, Y., Kaufmann, L. , 2003. Chemometrics: A Textbook. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands. .

Massart, D.L.V., B.M.G., Buydens, L.M.C. , 1997. Handbook of Chemometrics and Qualimetrics. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Este trabajo ha consistido fundamentalmente en un estudio de carácter experimental, en el que se ha puesto a punto la metodología analítica mediante cromatografía de líquidos de alta resolución con detección de fluorescencia para la determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos y dos familias de derivados en aire. Asimismo, esta metodología analítica ha permitido la determinación y caracterización de los niveles de concentración de este tipo de compuestos en el aire ambiente de una zona de Madrid.

Una de las principales novedades de esta Memoria es la identificación de derivados hidroxilados y nitrados, así como su caracterización a lo largo de un año de muestreo, y el estudio de su comportamiento con respecto a los hidrocarburos aromáticos policíclicos. También se han llevado a cabo diversos estudios de relevancia muy significativa, uno dedicado a la estimación de incertidumbres asociadas a la metodología analítica, y otro quimiométrico para explicar el comportamiento de las distintas familias y de diversos parámetros atmosféricos. Además, también se ha llevado a cabo una estimación de las fuentes de emisión.

Por todo ello, puede considerarse esta Memoria como pionera en la caracterización completa de varias familias de compuestos aromáticos policíclicos.

A continuación se expondrán las conclusiones más importantes que se han podido extraer del trabajo.

1. Se ha desarrollado la **metodología analítica** para el muestreo y determinación cuantitativa de veinte compuestos policíclicos aromáticos en aire, mediante el uso de filtros y cartuchos de espuma de poliuretano para la toma de muestras y cromatografía líquida de alta resolución con detector de fluorescencia para la determinación analítica. Se ha validado el método mediante el análisis de materiales de referencia con distintos niveles de concentración y la participación en un ejercicio intercomparativo internacional.

- 1.1. Para optimizar la **etapa de extracción** de los filtros se evaluaron tres técnicas de extracción sólido-líquido con distintos disolventes orgánicos y mezcla de ellos. La extracción con microondas para PAH's y NPAH's con CH_2Cl_2 presentó las recuperaciones más elevadas, mientras que para los OHPAH's fue la extracción con ultrasonidos a temperaturas bajas con metanol la que proporcionó los mejores resultados. En ninguno de los dos casos hicieron falta posteriores re-extracciones. Para optimizar la etapa de extracción de las espumas de poliuretano se empleó la extracción sólido-líquido con extractor Soxhlet, que proporcionó los mejores resultados de extracción de PAH's y NPAH's con CH_2Cl_2 . En esta fracción no se pudieron estudiar los OHPAH's.
- 1.2. Para optimizar el método de **purificación o "clean-up"** se emplearon dos técnicas de extracción en fase sólida. Ambas proporcionaron resultados satisfactorios, pero al hacer un estudio comparativo entre los análisis de las muestras con/sin etapa previa de purificación no se hallaron diferencias significativas. Asimismo, no se obtuvieron diferencias en cuanto a la cuantificación final de los picos cromatográficos, por lo que se prescindió de la etapa de purificación, lo que supuso una gran simplificación del método, reducción del tiempo necesario para el mismo y reducción en la manipulación de las muestras.
- 1.3. Para optimizar la etapa de **derivatización de los NPAH's** se probaron dos reactivos derivatizantes "off-line", NaHS y NaBH_4 . Ambos dieron resultados satisfactorios, pero se seleccionó NaBH_4 porque el proceso era más sencillo e implicaba una menor manipulación de la muestra. Por otra parte, el método de NaHS, involucraba la manipulación de sustancias más tóxicas y agresivas que favorecerían el deterioro de la columna cromatográfica.
- 1.4. Se han optimizado las **separaciones cromatográficas** de las tres familias por separado. La mejor resolución cromatográfica para los compuestos de NPAH's y OHPAH's se consiguió mediante el empleo de acetonitrilo-/agua-acido acético (1%) como fase móvil, obteniéndose incrementos del 10% en la señal analítica, respecto a la fase acuosa.
- 1.5. Los **límites de detección** del método analítico para los PAH's estuvieron comprendidos entre $2.0\text{-}4.0\text{ ng.mL}^{-1}$ para filtros y entre $3.0\text{-}7.0\text{ ng.mL}^{-1}$ para PUFs.

Para la familia de los NPAH's, entre 3.0-5.0 ng.mL⁻¹ para ambas fracciones. Para los OHPAH's los límites de detección fueron del orden de 4.0 ng.mL⁻¹ para los filtros.

1.6. Para la **validación** de los métodos se llevaron a cabo diferentes estudios mediante análisis de materiales de referencia, participación en ejercicios intercomparativos y comparación de datos espectrales entre disoluciones patrón y extractos de las muestras de interés.

1.7. Se ha llevado a cabo un estudio de estimación de incertidumbres asociadas a la metodología analítica estableciéndose las siguientes conclusiones: A) Según la familia de compuestos investigada, las contribuciones más elevadas correspondieron a aquellas asociadas al análisis de muestras reales para la determinación de NPAHs (20-30%), mientras que los correspondientes a PAH's estuvieron comprendidos entre 14 y 20%. Para el caso de los hidroxilados la principal contribución de incertidumbre se asoció a la etapa de análisis cromatográfico (5%). B) Según el tipo de muestra analizada, las contribuciones deducidas a partir del análisis de cartuchos de espuma de poliuretano alcanzaron el 30% para los NPAHs, frente al 20 % deducido para las muestras recogidas en filtro de fibra de vidrio. C) Las componentes de incertidumbre deducidas para los PAH's más pesados fueron del orden del 20% para las muestras de cartuchos de espuma de poliuretano, mientras que no llegaron al 15% en el caso de las muestras de filtros. Los PAHs más volátiles presentaron contribuciones del 20% en ambos tipos de muestras.

2. Se han aplicado los métodos propuestos para la **caracterización anual** de los compuestos de interés PAH's, OHPAH's y NPAH's, tanto en el aire (PUF) como en la materia particulada PM₁₀ y PM_{2.5}, en una zona considerada como semi-urbana del área de Madrid. Además se han recogido simultáneamente una serie de datos meteorológicos y físico-químicos de las estaciones de control.

2.1 Se ha llevado a cabo la caracterización anual de los compuestos estudiados. Se han obtenido las concentraciones diarias de 13 PAHs, 5 NPAHs y 2 OHPAHs presentes en muestras de PM₁₀, PM_{2.5} y PUF recogidas un día a la semana de cada

mes, entre enero de 2008 y febrero de 2009. En total se recogieron 55 filtros de PM_{10} , 49 de $PM_{2.5}$ y 55 PUFs.

- 2.1.1 **PM_{10} :** Los compuestos mayoritarios de PAH's medidos fueron Ph, Fl, Pyr y Cry, llegando a alcanzar concentraciones superiores a 900 pg.m^{-3} . En contra, los PAHs más volátiles (Na, Ace, y F) fueron medidos como minoritarios, alcanzando entre 60 y 100 pg.m^{-3} . En relación a los NPAH's, el NPyr fue el más abundante de los derivados estudiados, con un máximo de 158 pg.m^{-3} y un mínimo de 19 pg.m^{-3} . finalmente, en relación a los OHPAH's, se alcanzaron máximos de 247 pg.m^{-3} para el OHPh y de 121 pg.m^{-3} para el OHPyr, mientras que los mínimos fueron de 10 pg.m^{-3} para el OHPh y 2 pg.m^{-3} para el OHPyr.
- 2.1.2 **$PM_{2.5}$:** Análogamente a PM_{10} , los compuestos predominantes fueron Ph, Pyr, Cry, con máximos de 430 , 6803 y 520 pg.m^{-3} , respectivamente, mientras que los minoritarios (Na, Ace, F, An) no superaron los 70 pg.m^{-3} . El nitropireno llegó a alcanzar un máximo de 84 pg.m^{-3} y un mínimo de 15 pg.m^{-3} . Finalmente, los niveles de concentración de OHPh estuvieron comprendidos entre 12 y 350 pg.m^{-3} y para el OHPyr, entre 3.0 y 210 pg.m^{-3} .
- 2.1.3 **PUFs:** Na, F, Ph, An, Fl, y Pyr, fueron mayoritarios con concentraciones superiores a 12000 pg.m^{-3} (Ph), y 1000 pg.m^{-3} (Na). Los minoritarios no superaron los 100 pg.m^{-3} (BbFl, BkFl, BaPyr y BghiP). Entre los NPAHs, el NNa fue mayoritario con concentraciones entre 24 y 84 pg.m^{-3} .

En general, se observó una distribución estacional de las concentraciones medidas con claros incrementos en las mismas durante los meses fríos. Asimismo, las variaciones de los perfiles de concentración entre los derivados y sus hidrocarburos equivalentes fueron similares.

2.2 Con todos los datos recogidos se realizan los análisis estadísticos apropiados para obtener las correlaciones y comportamientos que se describen a continuación

2.2.1 Materia particulada PM₁₀

2.2.1.1 Se encuentra que tanto los OHPAH's como los NPAH's aparecen correlacionados entre sí, sin que, por el contrario, se observe una correlación directa con el PAH's que los origina. Los PAH's aparecen agrupados en dos grupos bien diferenciados: Na, Ace, F, PhFl por un lado y An, Pyr, BaPyr, BaAn, Cry, BbFl y BkFl. Entre ambos grupos se incrustan los OHPAH's.

2.2.1.2 Cuando se estudian las correlaciones de los PAH's con los parámetros meteorológicos y físico-químicos, observamos que todos los PAH's se correlacionan positivamente la humedad relativa (RH) y negativamente con la temperatura (T), la radiación solar (SR) y la concentración de ozono (O₃). Como consecuencia, cuando se estudian las muestras se produce una agrupación perfectamente explicable en función de la estacionalidad, apareciendo separadas las de los meses calurosos de los fríos, y dentro de éstos las más contaminadas por PAH's separadas del resto.

2.2.1.3 Los OHPAH's se correlacionan positivamente con la presión (P) y la humedad relativa (RH) y negativamente con la temperatura (T), radiación solar (SR) y concentración de ozono (O₃). Como consecuencia en el gráfico de la representación de las muestras puede observarse una diferenciación clara en el eje de ordenadas por su contaminación y en el de abscisas por su fecha de recogida.

2.2.1.4 Los NPAH's presentan correlaciones similares a las de los compuestos hidroxilados, positivamente con la humedad relativa (RH) y negativamente con temperatura (T), radiación solar (SR) y concentración de ozono (O₃). En el clúster de los objetos se observan perfectamente estas correlaciones, lo que provoca que las muestras se agrupen también por época del año.

2.2.1.5 Cuando se utilizan simultáneamente todos los datos se confirman las observaciones anteriores. Por lo que respecta a las variables puede indicarse que todos los factores físico-químicos (PAH's, OHPAH's y NPAH's) se correlacionan negativamente con la temperatura (T), radiación solar (SR) y concentración de ozono (O₃) y positivamente con la presión (P) y la humedad relativa (RH). Esto indica que existe una clara evolución estacional,

aumentando la contaminación en invierno y disminuyendo los meses cálidos. Los OHPAH's se correlacionan más fuertemente con los óxidos de nitrógeno y de azufre, mientras que los NPAH's se correlacionan entre sí. En el medio de ambos grupos aparecen la mayor parte de los PAH's.

2.2.2 Materia particulada PM_{2.5}

2.2.2.1 En el caso de la materia particulada PM_{2.5} se observa una agrupación que incluye Na, 2-OHPh, 1-OHPyr, NNa, 3-NFl, otra que incluye Ace, BaAn, BbFl y Cry y otra con F, 1-NPyr, Ph, Fl, 9-NPh, An y 3-NPh. No se observan, por tanto, correlaciones directas entre los derivados hidroxilados y nitrados y su PAH's "padres". Considerando únicamente estas variables, las muestras se agrupan claramente de forma estacional, apareciendo a la izquierda las muestras de marzo a agosto y a la derecha el resto, correspondientes a los meses más fríos.

2.2.2.2 Cuando se utilizan los datos de los PAH's en conjunto con los parámetros físico-químicos y meteorológicos se obtienen resultados similares a los de las muestras PM₁₀. Se observa que todos los valores físico-químicos se correlacionan negativamente con la temperatura (T), la radiación solar (SR) y la concentración de ozono (O₃). Los PAH's se correlacionan positivamente con la Humedad relativa (RH) y el resto de los parámetros físico-químicos con la presión atmosférica (P). Las muestras se agrupan en función de la estación y dentro de ellas en función de la temperatura.

2.2.2.3 Cuando se usan los valores de las concentraciones de OHPAH's con los parámetros físico-químicos y meteorológicos se obtienen también resultados similares a los de las muestras PM₁₀. Se observan correlaciones negativas con temperatura (T), la radiación solar (SR) y la concentración de ozono (O₃), y positivas con la Humedad Relativa (RH) y menos críticas con la presión (P) y el resto de los parámetros físico-químicos. La distribución de las muestras sigue la tendencia estacional ya observada en los casos anteriores.

2.2.2.4 Cuando en el estudio se utilizan las concentraciones de los NPAH's, en el análisis clúster se han observado claramente tres agrupaciones, una compuesta

por todos los derivados nitrados junto con la presión atmosférica (P) y la humedad relativa (HR), otra por los parámetros físico-químicos y otra por la temperatura (T), la radiación solar (SR) y la concentración de ozono (O₃). En consecuencia se observan también tres agrupaciones perfectamente definidas para las muestras, por estacionalidad (aparecen agrupadas todas las de los meses cálidos) y el resto distribuidas en función de sus concentraciones de contaminantes (óxidos de nitrógeno y azufre) o de nitro derivados de los PAH's.

2.2.2.5 Cuando se utilizan simultáneamente todas las variables, se confirman las observaciones parciales antes indicadas. Las muestras aparecen diferenciadas por estacionalidad, pudiendo hacerse también diferencias dentro de las estaciones.

2.2.3 Muestras de aire (recogidas en los PUF's)

2.2.3.1 . Los derivados nitrados aparecen en dos grupos, 3-NFl, 3-NPh, 9-NPh con BaAn y NNa con 1-NPyr. Entre los PAH's se agrupan Fl con Pyr; Ph con An apareciendo el resto en un grupo. Como consecuencia las muestras se agrupan de forma similar en función de las concentraciones de estos compuestos.

2.2.3.2 Cuando se utilizan los PAH's en conjunto con los parámetros físico-químicos y meteorológicos, aparecen de nuevo agrupados los factores temperatura (T), radiación solar (SR) y concentración de ozono (O₃). Opuesto a este grupo aparece otro en el que se encuentran todos los PAH's junto con la humedad relativa (HR) y finalmente un tercero que contiene el resto de los parámetros físico-químicos junto con la Presión atmosférica (P). En la agrupación de las muestras se observa también un factor estacional, no muy diferente a lo que se observaba en la materia particulada.

2.2.3.3 Cuando en el estudio se utilizan las concentraciones de los NPAH's en conjunto con los parámetros físico-químicos y meteorológicos, las agrupaciones obtenidas se parecen más a las de la materia particulada, por un lado aparecen la temperatura (T), la radiación solar (SR) y la concentración de ozono (O₃), por otro los derivados nitrados junto con la humedad relativa (HR)

y la Presión atmosférica (P). y finalmente se observa la agrupación del resto de los parámetros físico-químicos. Como consecuencia las muestras aparecen diferenciadas por estación y contaminación en los distintos compuestos, observándose una evaluación gradual a lo largo del año.

2.2.3.4 Por último, cuando se utilizan todas las variables conjuntamente, pueden observarse cómo las muestras se dividen por estacionalidad, apareciendo juntas la de los meses más fríos, que son las más contaminadas (noviembre-diciembre-enero-febrero-marzo) y por otro lado se agrupan los meses de abril-mayo-septiembre-octubre, con una contaminación intermedia entre los anteriores y los de los meses de junio-julio y agosto que son las que menos contaminación contienen.

Este estudio, además de aportar datos fiables en cuanto a la distribución de compuestos aromáticos policíclicos en la zona de muestreo, sirve de base para iniciar el establecimiento de normativas de control ambiental, especialmente en los meses fríos, en los que este trabajo pone de manifiesto el aumento significativo de los niveles de contaminación..

ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

ACN: Acetonitrilo

APAH's: Hidrocarburos aromáticos policíclicos aminados

Apdo.: Apartado

ASE: Extracción acelerada con disolventes

CAM: Comunidad Autónoma de Madrid

CIEMAT: Centro de Investigaciones Energéticas, Medio Ambientales y Tecnológicas

CO: monóxido de carbono

DCM: Diclorometano

EC: European commission, Ambient Air Pollution by PAH's

Fl: Fluorecencia

GC: Cromatografía de Gases

HPLC: Cromatografía de Líquidos de Alta Eficacia

Invier.: Invierno

ISO: Organización Mundial de Normalización

LD: Límite de detección

MAE: Extracción asistida por microondas

MeOH: Metanol

MS: Espectrometría de Masas

NaHS: Hidrógeno sulfuro sódico

NO_x: óxidos de nitrógeno

NPAH's: Hidrocarburos aromáticos policíclicos nitrados

OHPAH's: Hidrocarburos aromáticos policíclicos hidroxilados

PAC's: Compuestos aromáticos policíclicos

PAH's: Hidrocarburos aromáticos policíclicos

PM: Materia l particulado

PM₁: Material particulado con diámetro inferior a 1 µm

PM₁₀: Material particulado con diámetro inferior a 10 µm

PM_{2.5}: Material particulado con diámetro inferior a 2.5 µm

PUFs: Espumas de poliuretano

RoC: Reporto n Carcinogens (RoC). National Toxicology Program

SX: Extracción soxhlet

UE: Unión Europea

USE: Extracción asistida por ultrasonidos

US-EPA: Agencia de protección del medio ambiente de los EEUU United States.
Environmental Protection Agency

UV: Ultravioleta

Ver.: Verano

WHO: World Health Organization

ARTICULOS

